ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1869.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS.
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT ET WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVII.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS, LIBRAIRES,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1869

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR

LA COMPOSITION ET LA STRUCTURE DES MÉTÉORITES;

PAR M. STANISLAS MEUNIER.

Les recherches dont je vais exposer les résultats ont porté sur des météorites fort différentes que j'ai eu l'occasion d'étudier au laboratoire de géologie du Muséum. Les unes sont de nature lithoïde (pierres météoriques); au contraire, les autres sont essentiellement métalliques (fers météoriques).

Tandis que j'ai suivi, dans l'analyse des premières, la marche ordinaire, à laquelle j'ai apporté quelques légères modifications inspirées par la méthode si précise due à M. H. Sainte-Claire Deville, j'ai cru devoir, relativement aux fers, opérer d'une façon nouvelle, qui consiste, comme on le verra, à analyser séparément, après purification convenable, chacun des minéraux entrant dans la constitution de ces fers.

PIERRES MÉTÉORIQUES.

Les météorites pierreuses que j'ai analysées appartiennent au groupe désigné sous le nom de *type commun*. Elles sont formées : 1° d'une masse lithoïde complexe résultant du mélange, en proportion variable, de divers silicates magnésiens ; et 2° de grains disséminés, en général fort petits, dont les uns sont métalliques et consistent en fer nickelé, tandis que les autres sont constitués par du fer chromé (chromite) et par du sulfure de fer (troïlite).

La partie lithoïde des météorites du type commun est manifestement formée de substances diverses. En effet, les acides ne l'attaquent que partiellement : ils décomposent des silicates dont la formule se rapproche toujours de celle du péridot, et ils laissent intacts d'autres silicates de composition voisine de celle de l'amphibole ou du pyroxène.

Cette nature si complexe des météorites nécessite l'emploi d'une méthode spéciale d'analyse.

Voici en quoi consiste celle que j'ai suivie. Elle est analogue au procédé que M. Cloëz a recommandé.

La météorite à analyser est réduite, dans un mortier d'Abich, puis dans un mortier d'agate, en poudre aussi fine que possible. Il faut remarquer que, par suite de l'hétérogénéité de la substance, et surtout par suite de la présence de grains malléables, on ne saurait réaliser une véritable porphyrisation. La lévigation et le tamisage doivent évidemment être exclus.

On pèse la poudre sèche, puis on la soumet à l'action d'un petit barreau aimanté : le fer nickélifère est ainsi enlevé, ainsi que, dans certains cas au moins, tout ou partie du sulfure de fer.

D'ordinaire, le fer ainsi trié est mêlé d'une certaine

quantité de silicate interposé entre les grains magnétiques : un ou deux triages à l'aimant permettent de les séparer presque totalement; le reste est évalué par la pesée du résidu que laisse la dissolution des grenailles métalliques dans les acides faibles.

Dans quelques essais, et afin d'atteindre à un plus haut degré de précision, j'ai eu recours à la dissolution du fer dans l'iode et surtout dans le bichlorure de mercure. Ce procédé, sur lequel je reviendrai avec détail à propos des fers météoriques, offre l'avantage de permettre de séparer le sulfure de fer du fer nickelé et de dissoudre directement celui-ci alors qu'il est mélangé dans une pierre sous forme de grains trop fins pour que l'usage de l'aimant soit possible. Ce dernier cas ne s'est d'ailleurs pas présenté pour les météorites dont je vais parler : la séparation au moyen de l'aimant donnait ici des résultats satisfaisants.

Une fois la matière magnétique isolée et pesée, son analyse devient identique à celle des fers météoriques proprement dits : il n'y a donc pas lieu d'y insister ici. Cette analyse décèle outre le fer, du nickel, du cobalt, du soufre, et, quelquefois, du chrome, du manganèse, de l'étain et du cuivre, mais seulement en quantités très-faibles.

Pour doser le sulfure, j'ai eu suivant les cas recours à deux procédés. Le premier consiste à attaquer la matière magnétique par l'acide chlorhydrique et à recevoir l'hydrogène sulfuré dans une solution de nitrate de cuivre ou dans une solution de nitrate d'argent additionnée d'ammoniaque, ces solutions étant placées dans des tubes de Liebig. Le second procédé consiste à oxyder la substance par l'eau régale et à doser le soufre à l'état de sulfate de baryte.

En général, les résultats donnés par cette seconde méthode sont plus forts que ceux fournis par la première, ce qui s'explique en admettant que le sulfure offre la composition de la pyrite magnétique Fe^7S^8 et non celle du protosulfure FeS. Comme on le verra plus loin, je crois avoir

démontré qu'en effet la formule de la troïlite des fers météoriques est conforme à celle de la pyrite magnétique avec cette circonstance qu'elle renferme un peu de nickel qui manque dans celle-ci.

L'analyse de la matière silicatée est conduite de la manière suivante. La poudre non magnétique pesée est abandonnée, à une douce chaleur, dans de l'acide chlorhydrique pur peu concentré. On agite très-fréquemment le mélange, afin d'empêcher que la silice gélatineuse n'adhère aux parois de la capsule ou aux fragments non attaqués. Aucun signe certain ne peut indiquer qu'il ne reste plus dans la masse de silicate attaquable, et il faut laisser les matières en présence pendant un temps assez long (dix jours au moins) pour être certain que l'acide n'exerce plus d'action. Je me suis assuré de ce fait en isolant le résidu inattaqué après ce temps et en constatant qu'il reste intact quand on le met en présence des acides.

Quand l'attaque est ainsi terminée, le liquide est étendu d'eau, puis filtré : il contient tous les oxydes de la matière attaquable et un peu de silice. Le résidu bien lavé consiste en un mélange de silice gélatineuse et de silicates inattaquables; on le soumet à l'action d'une solution peu concentrée de potasse qui enlève la silice, et le silicate inattaquable est lavé, desséché et pesé.

Après ces opérations, ce silicate est attaqué au creuset de platine, soit par le carbonate de soude, soit préférablement par le carbonate de chaux suivant la méthode imaginée par M. H. Sainte-Claire Deville ([1]). Je n'ai évidemment pas à insister sur ces opérations, non plus que sur les dosages qui les suivent.

Les météorites pierreuses que j'ai analysées par les méthodes dont le principe vient d'être exposé sont au nombre de trois. Elles sont tombées : la première, le 24 décembre

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 5.

1858, à Murcie, en Espagne; la seconde, le 9 juin 1867, à Tadjera, près de Guidjell, arrondissement de Sétif, en Algérie; la troisième, le 7 septembre 1868, à Sauguis-Saint-Étienne, arrondissement de Mauléon, dans le département des Basses-Pyrénées.

M. Daubrée a bien voulu communiquer mes résultats à l'Académie des Sciences; j'emprunterai aux Mémoires du savant géologue quelques détails relatifs aux caractères extérieurs des pierres dont je vais parler.

Météorite de Murcie.

La météorite de Murcie a figuré à l'Exposition universelle de 1867 (section espagnole); elle a grossièrement la forme d'un parallélipipède droit à base carrée dont les dimensions sont environ 39 centimètres, 40 centimètres et 27 centimètres.

J'ai constaté que sa densité est égale à 3,546 : il en résulte que la pierre pèse 114 kilogrammes, et il faut remarquer que ce poids dépasse très-notablement celui de la plupart des masses de même origine.

Comme le fait remarquer M. Daubrée dans un Mémoire que j'ai eu l'honneur de signer avec lui [1], la masse est presque entière, c'est-à-dire que dans presque tous les points de sa surface on constate l'existence d'une croûte; mais celle-ci est évidemment altérée, et de noire qu'elle était d'abord, elle est devenue ocracée. Cette altération n'est pas simplement superficielle; la cassure montre que l'intérieur lui-même a subi, depuis l'époque de la chute, l'action d'une influence oxydante. Cette cassure noire dans certains points est ocreuse dans d'autres; de plus les particules ayant l'éclat métallique sont relativement rares. Il en

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 639 (séance du 30 mars 1868).

existe quelques-unes cependant, et les réactifs y décèlent du fer et du nickel. On reconnaît aussi par place, mais à un état de très-grande dissémination, des grains de couleur jaune de bronze, qui ont les caractères de la troïlite.

La météorite de Murcie présente une particularité qui ne paraît pas avoir été signalée jusqu'à présent dans les météorites : c'est l'existence de parties cristallines très-petites, mais extrêmement brillantes, de telle sorte qu'on les croirait douées de l'éclat métallique; ces parties, qui rappellent des paillettes, forment aussi de petites veines ou de petites géodes. Un examen attentif a montré que ces paillettes sont hyalines. Essayées au chalumeau, elles ont fondu en un émail grisâtre, et elles ont donné à la fois les réactions de la silice et de l'alumine : peut-être serait-on autorisé à les considérer comme constituées par un feldspath ou un minéral analogue; leur proportion excessivement faible, et la difficulté de les séparer de la matière pierreuse où elles sont engagées a empêché de faire suivre cet essai par une analyse.

La dureté de la météorite qui nous occupe est très-grande; cette pierre fait feu sous le choc du briquet et raye le verre avec la plus grande facilité.

Comme il est naturel en pareil cas, un examen microscopique attentif a précédé l'analyse chimique. La partie principale de la météorite pulvérisée est formée d'un minéral bien transparent et de nuance fauve; de nombreux grains opaques, magnétiques, tuberculés, qui ont les caractères du fer nickelé, y sont disséminés; on y observe, en outre, en très-grande abondance, une substance noire tout à fait opaque Les grains hyalins dont il a été déjà question apparaissent alors, mais sans qu'il soit possible d'apercevoir des formes cristallines. Ils n'ont paru avoir qu'une action assez faible sur la lumière polarisée. Par leur éclat et leur transparence, ils rappellent le quartz; mais

leur action, d'ailleurs très-nette, sur la lumière est beaucoup moins énergique que pour le quartz, et suffirait pour les en distinguer.

Une lame mince, étudiée au microscope, a servi à préciser davantage cette constitution. La matière est très-riche en grains opaques ayant un éclat submétallique et une forme tuberculée dont toute la partie extérieure paraît altérée et est moins brillante que le centre : c'est du sulfure. Outre ces grains, on en voit d'autres beaucoup plus petits, très-noirs et reconnaissables à première vue pour du fer chromé.

La matière pierreuse dans laquelle ces grains sont empâtés présente deux matières d'aspect différent. L'une d'elles, très-transparente et d'un jaune fauve, offre les fendillements habituels à la partie silicatée des météorites; l'autre, beaucoup plus foncée, paraît moins homogène : sa nuance et sa structure varient d'un point à un autre. Çà et là brillent les petits grains hyalins qui viennent d'être décrits; dans beaucoup de points de la masse on voit des taches ocreuses.

L'échantillon destiné à l'analyse a été choisi dans la partie la plus noire de la météorite, c'est-à dire dans celle que l'on peut regarder comme la moins altérée.

Le barreau aimanté en a séparé 14,990 pour 100 de matière magnétique formée de fer nickelé avec traces de phosphore.

Ce qui m'a frappé tout d'abord dans l'échantillon examiné, c'est la proportion très-considérable de sulfure de fer, qui ne représente pas moins de 20,520 pour 100 de la masse, et qui est sans doute la cause de la nuance foncée : la pierre de Murcie se place au premier rang des météorites les plus sulfureuses.

Il est probable d'ailleurs que l'échantillon analysé était plus riche en sulfure que les parties plus claires de la météorite; mais je n'ai pas cru devoir analyser celles-ci à

cause de l'abondance du peroxyde de fer qu'elles contiennent, indice d'une altération profonde.

La proportion de matière attaquable par l'acide chlorhydrique en y comprenant le fer nickelé s'élève à 74,300 pour 100 ; son analyse m'a donné les nombres suivants :

			Oxygène.	
Silice		14,982		7,662
Magnésie		18,263	7,127	8,354
Protoxyde de fer		5,003	1,111	
Soude		0,350	0,090	
Chaux		0,090	0,026	
Fer	13,630	14,990		
Nickel	1,360			
Sulfure de fer		20,520		
		74,198		

La matière inattaquable ne représente que 25,700 pour 100. Voici les résultats de son analyse :

		Oxygène.	
Silice	14,242		7,596
Magnésie	9,663	3,770	3,820
Protoxyde de fer	0,225	0,050	
Potasse	traces		
Alumine	0,510		
Fer chromé	0,920		
Phosphore	traces		
	25,560		

La composition immédiate paraît devoir s'exprimer par :

Silicate attaquable voisin du péridot	38,688
Silicate inattaquable voisin du pyroxène	24,640
Fer nickelé	14,990
Fer chromé	0,920
Sulfure de fer (troïlite)	20,520
Phosphure métallique	traces
	99,758

Météorite de Sétif.

A la suite de l'explosion du bolide de Sétif, on a recueilli deux pierres pesant, l'une $5^{kil},760$, l'autre $1^{kil},700$. La première, à peu près intacte, est exposée dans la galerie de géologie du Muséum; la seconde a été brisée par les Arabes, mais ses fragments sont presque tous venus se réunir à Paris, et figurent maintenant dans notre grande collection de météorites.

C'est à peu près de la manière suivante que ces pierres ont été décrites au point de vue minéralogique par M. Daubrée dans un Mémoire où se trouvent consignés les résultats analytiques que j'ai obtenus [1]. L'échantillon principal a presque entièrement conservé la surface qu'il avait au moment de la chute, et présente grossièrement la forme d'une pyramide à quatre faces dont les angles seraient tronqués.

La teinte noire que présente assez uniformément la météorite de Sétif la distingue de la plupart des autres pierres extra-terrestres. Dans la pâte noire et mate sont disséminées cependant quelques parties grises et lithoïdes; on y voit aussi des grains à éclat métallique de deux espèces.

Les uns, jaune de bronze, consistent en sulfure ou troïlite. Ils sont remarquablement nombreux, la plupart très-petits, et imprègnent toute la masse. Cependant quelques-uns sont beaucoup plus volumineux, présentent des dimensions de 4 à 5 millimètres, et l'un même de 18 millimètres. Quoique durs, ils s'égrènent assez facilement sous la pression d'une pointe d'acier. Les autres grains à éclat métallique se distinguent des premiers, d'abord parce qu'ils sont gris d'acier; en outre, au lieu d'être cassants

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 513 (séance du 16 mars 1868).

comme les premiers, ils sont tenaces et malléables; enfin, ils sont de forme tout à fait tuberculeuse. Beaucoup ont 2 ou 3 millimètres, et quelques-uns atteignent 8 millimètres; ils sont répartis d'une manière très-variable; dans quelques parties ils sont très-rapprochés, et on peut en reconnaître trois ou quatre dans 1 centimètre carré. Ils consistent en fer nickelé. La cassure ne les montre qu'à un œil très-attentif, tandis qu'ils apparaissent nettement sur une surface polie. Dans cette même circonstance, le sulfure tout à l'heure si net s'efface au contraire.

La masse lithoïde noire dans laquelle ces grains métalliques sont disséminés et qui forme la plus grande partie de la pierre est très-dure; elle ne se raye pas à la pointe d'acier; elle raye fortement le verre et avec la plus grande facilité : cette météorite est également d'une ténacité exceptionnelle.

Lorsqu'on examine au microscope une tranche assez mince pour être transparente, on est surpris de rencontrer, au lieu de la teinte noire et uniforme de la cassure, beaucoup de parties transparentes et incolores qui se sont isolées. Elles occupent même souvent plus de la moitié de la superficie totale. Ces grains incolores sont entièrement à l'état cristallin et agissent sur la lumière polarisée. Beaucoup d'entre eux présentent des contours hexagonaux dont la disposition rappelle la section de certains prismes rhombes, à arêtes tronquées, tels qu'en présentent souvent le péridot et le pyroxène. Certains de ces cristaux sont fendillés irrégulièrement à la manière de ceux des trachytes. D'autres présentent des stries parallèles dues soit à des plans de clivage, soit à l'existence de faisceaux parallèles d'aiguilles d'enstatite.

Les pierres de Sétif se distinguent des autres météorites par l'absence de la croûte vitreuse ou *vernis*. Toutefois leur surface externe diffère des parties intérieures que montre la cassure, parce qu'elle est unie et polie comme

par l'effet d'un frottement qui aurait laissé en saillie les nombreux grains de fer nickelé. Aussi cette surface, au lieu d'être rude comme la cassure fraîche, est-elle douce au toucher.

M. Daubrée a remarqué que cette absence de croûte coïncide avec un degré de fusibilité moindre que celui des météorites du type commun. Il a fallu la température des essais de fer pour liquéfier la pierre de Sétif. Par la fusion cette pierre perd sa matière colorante noire, ce qui peut provenir, non pas d'une volatilisation ni seulement d'une réduction, mais de ce que le sulfure disséminé auquel cette coloration paraît due, comme on va le voir, se réunit en globules.

J'ai trouvé pour la densité de la météorite de Sétif le nombre 3,595 obtenu par une température de 11 degrés.

Réduite en poudre, cette pierre abandonne au barreau aimanté 8,32 pour 100 de substance magnétique consistant exclusivement en fer nickelé qui m'a donné pour 100 parties :

Fer	91,6
Nickel	8,4
	100,0

Traitée par l'acide chlorhydrique, elle est partiellement attaquée et dégage beaucoup d'hydrogène sulfuré. La partie attaquable, y compris le fer nickelé, s'élève à 71,20 pour 100 du poids total, et renferme :

		Oxygène.	
Silice	24,70		13,17
Magnésie	23,36	9,12	10,48
Protoxyde de fer	6,10	1,36	
Soude	traces		
Alumine	0,44		
Sulfure de fer	8,04		
Fer nickelé	8,32		
	70,96		

La partie inattaquable ne représente que 28,80 pour 100 du poids de la pierre. Son analyse m'a donné :

Silice	14,50		7,73
Magnésie	2,32	0,90	3,44
Protoxyde de fer	8,08	1,79	
Chaux	2,66	1,79	
Soude, potasse	traces	»	
Alumine	1,20		
Sesquioxyde de chrome	0,12		
	28,88		

La partie attaquable renferme, comme on voit, unpeu plus de silice que n'en exige la formule du péridot. L'idée qui se présente naturellement serait d'attribuer cet excès à la présence d'un silicate plus riche en acide silicique et partiellement attaquable. Toutefois la quantité d'alumine n'autorise pas à admettre l'existence d'un feldspath en quantité notable.

La composition minéralogique de la pierre de Sétif peut donc être exprimée comme il suit :

Silicate attaquable	54,64
Silicate inattaquable	28,80
Fer chromé	0,20
Sulfure de fer (troïlite)	8,04
Fer nickélé	8,32
	100,00

Le sulfure de fer, dont la proportion est, comme on voit, considérable, paraît être la cause de la nuance remarquablement foncée de cette pierre.

Météorite de Sauguis.

La météorite tombée à Sauguis, le 7 septembre 1868, s'est brisée, en tombant, en fragments dont les plus gros ont à peine 5 centimètres de longueur. Il est donc impossible de savoir quelle était sa forme ; on estime que

son poids était compris entre 2 et 4 kilogrammes. Elle est principalement lithoïde; les grains métalliques qu'elle renferme sont très-petits et en faible proportion.

J'emprunterai à M. Daubrée la description qu'il a publiée de cette météorite (1). Elle appartient au type commun, mais s'écarte de la variété la plus fréquente par sa teinte blanche à peine grisâtre.

Dans la partie pierreuse, on distingue, comme à l'ordinaire, des globules sphéroïdaux, probablement formés de silicates inattaquables.

Parmi les substances douées de l'éclat métallique, à part les grains de fer métallique qui sont particulièrement petits, on y distingue d'autres grains, très-reconnaissables à leur couleur bronze et qui consistent en sulfure de fer ou troïlite : cette dernière substance forme même des noyaux dont la dimension atteint 10 millimètres. En outre, quelques grains noirs beaucoup plus rares paraissent consister en fer chromé.

La croûte, d'un noir mat, est remarquablement épaisse; elle atteint un millimètre. Au lieu d'être lisse, elle présente de nombreuses inégalités : elle est comme chagrinée.

Des veines noires et très-minces traversent toute la masse, semblables à celles souvent signalées dans les météorites.

Examinée en tranches minces au microscope, la pâte de la pierre de Sauguis se montre entièrement cristalline et très-active sur la lumière polarisée; c'est une sorte de brèche à parties très-petites, transparentes et incolores. Çà et là sont disséminés des grains opaques, dont quelques-uns sont ocreux et paraissent résulter d'une oxydation de fer nickelé pendant le travail de la tranche. Du fer sulfuré s'y reconnaît, ainsi que du fer chromé.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 873 (séance du 2 novembre 1868).

J'ai trouvé pour la densité de cette pierre à 8°,5 le nombre 3,369.

L'aimant sépare de la substance réduite en poussière, 8,05 pour 100 de matière magnétique contenant du sulfure, mais seulement en très-petite quantité. La plus grande partie du sulfure est inattirable.

Abstraction faite de la faible quantité de sulfure qui l'accompagne, la matière magnétique renferme :

Fer	93,88
Nickel	6,12
	100,00

La proportion de la matière attaquable, privée du fer nickelé, s'élève à 68,600 pour 100. Son analyse m'a donné :

		Oxygène.	
Silice	30,275		16,15
Magnésie	33,607	13,13	13,63
Protoxyde de fer	2,021	0,44	
Potasse	0,406	0,06	
Soude	traces		
Sulfure de fer	3,044		
	69,353		

J'ai trouvé les nombres suivants comme résultat de l'analyse de la matière inattaquable, qui représente 23,350 pour 100 du poids total de la pierre :

		Oxygène.	
Silice	14,604		7,79
Magnésie	5,802	2,26	2,848
Protoxyde de fer	2,001	0,44	
Chaux	0,500	0,14	
Potasse	0,048	0,008	
Alumine / Sesquioxyde de fer	0,604		
Sesquioxyde de chrome	0,012		
	23,571		

Cette partie inattaquable n'a pas offert la moindre trace de soude.

En résumé, la météorite de Sauguis, outre le fer chromé qui semble indiquer le sesquioxyde de chrome signalé ci-dessus, renferme sur 100 parties :

Fer nickelé.....	8,050
Sulfure de fer.....	3,044
Silicate attaquable.....	66,909
Silicate inattaquable.....	23,571
	101,574

FERS MÉTÉORIQUES.

PREMIÈRE PARTIE.

COMPOSITION DES FERS MÉTÉORIQUES.

Les études, fort nombreuses, auxquelles les fers météoriques ont jusqu'à présent donné lieu, et parmi lesquelles on peut citer d'une manière toute spéciale celles de M. de Reichenbach, ont démontré dans ces corps l'existence d'un certain nombre d'espèces minérales correspondant, jusqu'à un certain point, aux *principes immédiats* de la chimie organique, et qui sont :

1° La masse métallique générale, qui, d'après les nombreuses analyses élémentaires, publiées par divers chimistes, ne peut être formée que d'alliages où prédominent le fer et le nickel ; qu'on peut, par conséquent, désigner sous le nom général de *fer nickelé*, et qui résulte du mélange de diverses substances parmi lesquelles la kamacite, la tænite, la plessite et l'octibbehite sont, comme on verra, les plus importantes ;

2° Le *fer carburé*, comprenant principalement la campbellite et la chalypite, reconnaissables au dépôt de carbone que donnent ces composés par l'action des acides;

3° Le *sulfure de fer*, ou troïlite;

4° Le *phosphure de fer et de nickel,* ou schreibersite;

5° Le *carbone* libre ferrifère, ou graphite;

6° La *croûte extérieure*, ou vernis;

7° Les *grains lithoïdes*, silicates généralement magnésiens;

8° Les *gaz retenus par occlusion*, et principalement l'hydrogène;

9° Enfin, pour être complet, deux composés qu'on ne rencontre que d'une manière tout à fait exceptionnelle, le fer chromé et le protochlorure de fer.

Il m'a paru fort désirable d'obtenir, relativement à la composition chimique de ces diverses espèces minérales, des notions aussi exactes que possible : celles qu'on possède aujourd'hui ne peuvent être regardées comme suffisantes, puisque le résultat des analyses dont ces substances ont été l'objet ne sauraient, en général, se traduire par des formules.

C'est dans ce but que j'ai cherché, depuis près de deux ans, à isoler chacun de ces principes immédiats au plus grand état de pureté, et j'ai dû, pour cela, recourir à des méthodes spéciales.

Évidemment l'idéal serait de réaliser les séparations dont il s'agit à l'aide de procédés purement chimiques, mais la chose ne paraît pas possible dans tous les cas, et il m'a fallu quelquefois me résigner à opérer mécaniquement les séparations en question. Je présente néanmoins mes résultats avec confiance, pensant que le soin que j'ai apporté à l'exécution de mes analyses peut, en partie au moins, contre-balancer quelques imperfections des méthodes employées.

I. *Fer nickelé.*

La masse générale des fers météoriques, que l'on peut désigner, comme je viens de le faire, sous le nom de *fer nickelé*, consiste essentiellement en un alliage de fer et de nickel, contenant des quantités variables et toujours très-faibles de cobalt, de manganèse, de chrome, de cuivre, d'étain, d'aluminium, de magnésium, etc. Cette masse, loin d'être homogène, résulte de la réunion, en proportion variable, de différentes substances, qui, selon mes analyses, présentent des compositions parfaitement définies, ainsi qu'on le verra tout à l'heure; toutefois elle n'en possède pas moins un certain nombre de propriétés dont l'étude n'est pas dénuée d'intérêt.

Parmi ces propriétés, qui sont plutôt du ressort de la physique, celles qui m'ont surtout arrêté sont relatives à la passivité du fer météorique. On sait déjà depuis longtemps que certains fers météoriques n'opèrent pas la précipitation du cuivre dans la solution sulfurique duquel on les plonge. C'est par exemple ce que M. Martius a constaté ([1]) pour le fer de Bemdego (Brésil), et M. Taylor ([2]) pour celui d'Octibbeha County (Mississipi). J'ai reconnu, de mon côté, la même propriété chez le fer de Charcas (Mexique), qui, comme le précédent, peut être qualifié de *naturellement passif*.

On n'a pas attaché à ce fait toute l'importance qu'il me paraît avoir. Il convient avant tout, en effet, de bien remarquer que cette passivité est d'une espèce absolument différente de celles que peuvent présenter les divers fers terrestres à la suite de certaines préparations. Celle-ci est essentiellement *superficielle* et due, à n'en pas douter, à

([1]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 92 (1860).
([2]) *Silliman's American Journal*, 2e série, t. XXIV, p. 293.

une couche extrêmement mince, d'une substance protectrice; aussi suffit-il d'une simple écorchure pour voir la passivité cesser. Au contraire, la passivité des fers météoriques vis-à-vis du sulfate de cuivre est *interne;* elle appartient en quelque sorte à chaque molécule, et par conséquent les sections, les polissages et autres opérations mécaniques ne peuvent lui porter aucune atteinte.

Une lame polie de fer de Charcas étant bien lavée à l'alcool, puis à l'éther, de façon à enlever tout corps gras, reçoit une goutte de sulfate de cuivre : on n'observe aucune précipitation métallique. Au bout de quelques heures, tout le liquide est évaporé et le fer porte des cristaux bleus de sulfate de cuivre.

J'ai obtenu les mêmes résultats avec le nitrate de cuivre, le nitrate d'argent et le nitrate de mercure.

Au contraire, on a observé une précipitation instantanée avec le chlorure de platine, le chlorure d'or, le bichlorure de mercure, le chlorate de cuivre, etc. Je reviendrai, dans la seconde Partie, sur les résultats obtenus dans ces expériences.

A chaud, le sulfate de cuivre dépose du cuivre sur le fer de Charcas.

A côté de la passivité vis-à-vis des sels métalliques doit se placer la passivité vis-à-vis des acides. Comme les fers terrestres, les fers météoriques deviennent passifs quand on les plonge dans l'acide azotique fumant, et cela à la suite d'une légère attaque superficielle, rendue ici bien plus nettement sensible que dans le cas des fers terrestres, par suite de l'apparition des figures de Widmanstætten. Il n'y a pas lieu de revenir ici sur les causes probables de la passivité du fer; mais j'insisterai sur ce fait, qu'il existe au point de vue de la passivité, mais bien entendu à ce point de vue seulement, une grande analogie entre les *fers météoriques* et les *aciers terrestres*.

M. Saint-Edme, dans un intéressant travail sur la passi-

vité de l'acier, disait [1] : « Quand on plonge une tige d'acier dans de l'acide azotique ordinaire (marquant 36 degrés Baumé, ayant une densité de 1,34), il se manifeste autour du métal un bouillonnement rapide et tumultueux, indiquant une première action très-vive de la part de l'acide; mais au bout d'un temps très-court, en général de vingt secondes, le dégagement de gaz cesse subitement, l'acier devient passif. Une tige de fer, placée dans les mêmes conditions, est attaquée d'une manière continue. Tous les aciers anglais, allemands, fondus, forgés, etc., donnent lieu au même phénomène, et la réaction est si nette, qu'on peut l'invoquer comme un caractère distinctif parfaitement rigoureux de l'acier. » A ce compte, et en employant la méthode de M. Saint-Edme, le fer de Charcas serait, comme on le voit, rangé d'emblée parmi les aciers.

La plupart de mes expériences ont été faites avec de très-petits copeaux de fer, obtenus en tournant un petit bloc qui fut ainsi transformé en sphère. Ces copeaux, extrêmement minces, sont habituellement contournés en hélice; leur surface est très-nette et se prête très-bien aux expériences. Un pareil copeau, placé dans l'acide azotique à 36 degrés, devient presque instantanément passif. Si on vient à le toucher avec un fil de fer ordinaire, l'attaque se manifeste aussitôt, ainsi qu'on devait s'y attendre.

Toutefois le phénomène de passivité n'a lieu qu'autant que le copeau est bien net, c'est-à-dire bien exempt de toute partie oxydée. Dans le cas contraire on observe la dissolution totale, comme s'il s'agissait de fer ordinaire. J'ai d'ailleurs constaté des faits identiques pour l'acier terrestre. Ayant plongé dans l'acide azotique à 36 degrés un fragment d'aimant d'acier fibreux et fendillé, dont les fentes contenaient un peu d'oxyde, je l'ai vu se dissoudre rapi-

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LII, p. 930 (1861).

dement d'une manière totale. De même une lame du fer de Charcas, contenant des parties oxydées, s'est complétement dissoute dans l'acide azotique ordinaire.

Pendant cette dissolution et surtout pendant celle du fer de Caille, placé dans les mêmes conditions, j'ai observé un phénomène remarquable. La surface du fer se montrait alternativement nette et brillante, ou bien enduite d'une couche sirupeuse brune, qui s'étendait sur elle à la façon d'un voile et disparaissait de même. Ces alternatives régulières, donnant l'idée d'oscillations isochrones, ne me paraissent pas avoir été signalées et mériteraient sans doute d'être étudiées d'une manière spéciale.

L'influence des parties oxydées s'est montrée d'une manière bien nette dans l'expérience suivante. Dans de l'acide azotique à 36 degrés, on met un morceau de fer ordinaire; l'attaque a lieu très-vive, comme d'habitude. Après un certain temps, on retire le fer et on le remplace par un copeau météorique. Celui-ci, contrairement à ce qu'on avait vu d'abord, est violemment attaqué et se dissout intégralement.

Voici, je crois, l'explication de ce fait. Pendant que le fer se dissout dans l'acide azotique, il se désagrége, et certaines portions sont entraînées dans le liquide, où elles flottent sous l'influence des courants gazeux et liquides. Si ces petits grains métalliques viennent à toucher le fragment de fer passif, ils lui font, d'après le résultat d'une expérience bien connue, perdre instantanément sa passivité et déterminent par conséquent sa dissolution.

A l'appui de cette manière de voir, je me suis assuré que la dissolution ferrugineuse dont je viens de parler perd, au bout de peu de temps, la faculté de dissoudre à froid le fer météorique : c'est lorsque les dernières parcelles métalliques se sont enfin dissoutes.

Il faut admettre aussi que l'oxydation détermine une désagrégation de même genre, et que des grains oxydés

peuvent, dans certains cas, par le seul fait de leur contact, rendre la passivité impossible, et c'est ainsi que j'explique la dissolution, dans l'acide azotique à 36 degrés, de l'acier oxydé et des copeaux météoriques oxydés.

Cette analogie intime, sous le rapport de la passivité, entre le fer météorique et l'acier terrestre m'a conduit à penser que la passivité spéciale qu'ils présentent est due à une même cause, et je crois devoir dire un mot des expériences que j'ai tentées en vue de trouver l'explication du phénomène, bien que mes prévisions n'aient point été réalisées.

Frappé de ce fait que le fer de Lenarto renferme, d'après M. Graham, les mêmes gaz, retenus par occlusion, que les aciers terrestres, et influencé par l'idée que j'ai développée ailleurs ([1]), que la passivité est due à une influence réductrice, j'ai remarqué que les gaz des métaux en question sont précisément des gaz réducteurs, et je me suis demandé s'ils ne sont pas précisément causes de la passivité spéciale de l'acier.

J'ai donc pris des barreaux d'acier, et, profitant des moyens dont dispose si libéralement le splendide laboratoire de M. Jamin, à la Sorbonne, j'ai privé ces barreaux des gaz qu'ils renfermaient, en les chauffant, suivant la méthode de M. Graham, dans un tube en rapport avec une machine pneumatique. Contre mon attente, les barreaux n'étaient pas modifiés après l'expérience et possédaient le même degré de passivité. Malgré cet insuccès, je pense qu'il y aurait lieu de revenir sur cette question.

Il faut ajouter que la ressemblance qui vient d'être signalée entre le fer de Charcas et l'acier ne se soutient pas relativement à la force coercitive. Le fer météorique dont il s'agit n'a guère plus de force coercitive que le fer doux. Il faut, pour l'aimanter, faire usage d'un aimant ou d'un

---

([1]) *Expériences sur la passivité du fer* (juillet 1867).

électro-aimant très-énergique, encore a-t-on quelquefois de la peine à y reconnaître des pôles. Dans de premières expériences, j'avais conclu à l'absence de toute force coercitive chez ce fer ([1]).

Avant de quitter ce sujet, je veux indiquer une expérience qui montre bien jusqu'à quel point la passivité vis-à-vis des acides et la passivité vis-à-vis des sels métalliques sont différentes. On mouille une lame de fer météorique avec une dissolution de sulfate de cuivre, et aucune précipitation n'a lieu. Cela fait, et sans essuyer le métal, on le plonge dans l'acide azotique fumant, à l'instant on observe un cuivrage très-adhérent. C'est peut-être sous l'influence de l'acide sulfurique mis en liberté que la passivité a cessé un instant.

Après ces quelques mots sur certaines propriétés générales du fer nickelé, j'arrive aux propriétés spéciales de chacun des alliages qu'il renferme. Pour les connaître, il faut les préparer à l'état de pureté, et la première chose à faire est de séparer du fer nickelé toutes les substances étrangères qui peuvent l'accompagner.

J'ai eu pour cela recours à la méthode suivante. Le fer en expérience étant préalablement réduit en poudre au moyen d'une lime fort dure, on l'introduit dans un bain de potasse caustique pure, maintenue en fusion tranquille dans un creuset d'argent. Il faut avoir soin que le métal tombe bien au milieu du bain et ne s'attache pas aux parois du creuset, cas dans lequel il s'oxyderait.

Presque instantanément on voit l'alcali, jusque-là limpide, se troubler par suite de la présence de flocons grisâtres qui y flottent. Ces flocons proviennent, comme on le verra plus loin, de la décomposition de la troïlite, de la schreibersite, des grains lithoïdes, etc., et consistent surtout en oxyde de fer.

([1]) *Études sur les Météorites*, p. 32 (1867).

Quand la décomposition des substances étrangères est bien complète, on laisse refroidir et l'on traite le gâteau alcalin par de l'eau distillée. Toute la potasse et une partie des flocons grisâtres sont entraînées. Ce qui reste de ces flocons est aisément dissous par l'acide azotique fumant qu'on ajoute alors en excès sur la limaille encore humide.

Le fer nickelé, devenu passif, résiste parfaitement à ce réactif, qui opère l'oxydation complète du graphite, surtout si on le porte à la température de l'ébullition.

La limaille bien lavée, à l'eau distillée, puis à l'alcool et enfin à l'éther, afin d'éviter son oxydation à laquelle donnerait lieu son contact prolongé avec l'eau, est desséchée, et consiste alors exclusivement en fer nickelé, renfermant toutefois, mais seulement dans des cas exceptionnels, une très-petite quantité de carbure de fer.

Restent à séparer les divers alliages dont nous avons reconnu l'existence, et jusqu'ici les procédés purement chimiques ne m'ont pas donné de résultats bien satisfaisants. La raison en est dans l'extrême analogie de ces divers alliages, qui se trouvent être attaquables par les mêmes réactifs et sensiblement avec la même facilité.

Après diverses tentatives plus ou moins heureuses, j'ai eu recours à un procédé physique, qui m'a permis, comme on va le voir, d'isoler les principaux de ces alliages.

Mes expériences ont porté surtout sur les fers météoriques de Caille (Alpes-Maritimes) et de Charcas (Mexique), qui se recommandaient par leur simplicité relative de composition immédiate, et dont je pouvais disposer à l'état de limaille et de petits fragments en quantité comparativement grande.

Il importait, avant tout, de déterminer exactement le nombre des composés constituants renfermés dans le fer nickelé de ces deux masses. Pour cela, une petite lame polie du fer de Caille fut chauffée avec précaution et bien uniformément. Cette opération du chauffage, dont l'idée

première est due à Widmanstætten, dessina, grâce à l'inégale oxydabilité des différents principes immédiats, un réseau jaunâtre qui se détacha sur un fond d'un beau bleu violacé.

On observait en outre des parties d'une nuance intermédiaire, nettement limitées comme les autres, et occupant toujours les espaces bornés par les lignes jaunâtres entre-croisées.

Ces trois métaux se réduisirent toutefois à deux, par un examen plus attentif, le troisième résultant de l'existence simultanée des deux premiers en lamelles alternatives très-minces, ainsi que j'en ai acquis la preuve par une étude à la loupe.

Le fer coloré en bleu correspond à la kamacite, et le fer jaunâtre à la tænite.

Leur existence une fois constatée, il s'agissait de les séparer, et là résidait une très-grande difficulté. En effet, ces corps, dont la composition se ressemble beaucoup, comme on le verra dans la suite, présentent, d'après ce que j'ai déjà dit, des propriétés trop voisines pour que l'on puisse employer les agents chimiques de séparation. S'il est vrai que la kamacite soit plus soluble que la tænite dans les acides, ainsi que le prouve l'expérience de Widmanstætten, on ne peut toutefois fonder sur cette différence un procédé de séparation. D'ailleurs en admettant, ce qui est vrai, que l'on puisse ainsi isoler un peu de tænite de la kamacite qui l'accompagne, on ne pourrait pas, par cette méthode, arriver à connaître la nature de ce second alliage.

Après un très-grand nombre d'essais, durant lesquels j'ai passé en revue l'action de la plupart des dissolvants du fer, je suis revenu à la méthode même qui permet de reconnaître l'existence des deux alliages en question et qui vient d'être décrite.

Une petite quantité de la limaille bien pure et un peu

grosse du fer de Caille fut éparpillée sur une plaque de verre, et chauffée lentement et bien uniformément. On vit bientôt la plupart des grains se colorer, tandis que d'autres, beaucoup moins nombreux, restaient à peu près intacts. Quand les premiers furent arrivés au bleu, on laissa refroidir, puis, à la loupe, on se livra à un triage, extrêmement long à la vérité, mais n'offrant d'ailleurs aucune difficulté. Quelques grains de limaille, qui n'étaient pas colorés d'une seule nuance, furent considérés comme contenant à la fois les deux alliages et rejetés.

Après une quinzaine d'opérations de ce genre, j'arrivai à posséder ainsi environ 2 grammes de fer bleu ou kamacite et $0^{gr},3$ de fer à peine jaunâtre ou tænite, qui me permirent, comme on va voir, d'étudier les propriétés de ces deux métaux.

Le fer de Charcas, soumis aux mêmes manipulations que celui de Caille, m'a donné sensiblement les mêmes résultats. Comme ce dernier fer, il paraît résulter du mélange de la kamacite et de la tænite, et à peu près dans les mêmes proportions.

Mais il ne faut pas croire que tous les fers météoriques présentent une aussi grande simplicité de composition immédiate. Outre la kamacite et la tænite, il existe beaucoup d'autres principes immédiats qui sont moins répandus, au moins à en juger par les fers que j'ai étudiés, et qui se distinguent plus ou moins nettement par leurs propriétés.

L'un des mieux caractérisés est la plessite, ou du moins un alliage que je crois être la plessite de M. de Reichenbach. On peut, par exemple, observer son existence dans les fers de Jewell-Hill (Caroline du Nord) et d'Oldham (Kentucky).

Pour l'isoler, je me suis servi du procédé de séparation qui m'avait déjà servi pour les deux premiers alliages.

Quand on chauffe sur une lame de verre de la limaille du fer d'Oldham on observe, à un moment convenable,

des grains peu abondants et un peu jaunâtres, des grains pourpres et des grains bleus. Ainsi qu'on s'en assure en chauffant une lame polie du fer en expérience, les premiers correspondent à la tænite, les seconds à la kamacite et les derniers à la plessite.

Je dois faire remarquer à ce sujet que, si je me sers de ces trois noms introduits dans la science par M. de Reichenbach, à la suite d'une étude dont les résultats ne sont certainement pas de nature à être tous admis, c'est simplement pour ne pas augmenter la synonymie déjà si nombreuse en lithologie. Je regarde ces noms comme assez mal choisis, la kamacite n'étant pas toujours en *poutres,* ni la tænite en *rubans,* et la plessite pouvant se trouver ailleurs que dans les vides anguleux laissés par l'ensemble des deux autres alliages.

Par exemple il résulte de mes études que, dans certaines parties du fer de Nelson (Kentucky), la tænite, au lieu d'être en rubans, se présente en petites taches remarquablement circulaires ; de même le fer de Zacatecas (Mexique) renferme le même alliage, en larges bandes, qui lui mériteraient plutôt le nom de kamacite, etc.

Il faut aussi faire attention que les alliages qui viennent d'être énumérés, la kamacite, la tænite et la plessite, quoique de beaucoup les plus habituels, ne sont pas les seuls que l'on rencontre dans les fers météoriques. Parmi les autres alliages qu'il faudrait citer, si j'aspirais à être complet, je me bornerai à rappeler l'octibbehite, remarquable par la forte proportion de nickel qui y est renfermée, et que je n'ai d'ailleurs pas pu étudier d'une manière spéciale, le Muséum n'en possédant qu'une quantité très-peu considérable.

Dans le cours de mes recherches, je n'ai pas eu l'occasion de rencontrer d'autres alliages que ceux qui viennent d'être cités. Voici les faits à la connaissance desquels leur étude m'a conduit.

A. *Tænite.* — La tænite que j'ai spécialement étudiée provenait du fer de Caille, d'où je l'avais extraite par le procédé indiqué plus haut.

Sa densité est égale à 7,380, ainsi qu'il résulte de mesures prises, après purification par la potasse caustique en fusion et par l'acide azotique fumant, qui a eu pour effet, comme on l'a vu, d'enlever les matières étrangères telles que la troïlite, la schreibersite, le graphite, etc. M. de Reichenbach donne le nombre 7,428 d'une autre tænite qui n'était peut-être pas absolument pure.

J'ai soumis à l'analyse la tænite ainsi purifiée, et voici la méthode que j'ai suivie. La matière a été dissoute dans l'acide azotique; puis la liqueur, convenablement étendue d'eau, a été additionnée d'ammoniaque jusqu'à l'apparition d'un précipité permanent. Le fer a alors été précipité à l'état de succinate d'ammoniaque, et pesé à l'état de peroxyde après calcination du sel organique. Le nickel, contenu tout entier dans le liquide, a été précipité par la potasse à l'état d'oxyde, qui, lavé et calciné, a été porté sur la balance.

Outre des traces de cobalt, la tænite du fer de Caille m'a donné :

Fer	85,0
Nickel	14,0
	99,0

Ces nombres conduisent à la formule

$$Fe^6Ni,$$

à laquelle j'attache d'autant plus d'importance que M. de Reichenbach fils y est arrivé à la suite de l'analyse d'une autre tænite, d'ailleurs non purifiée complétement, et qui lui a donné :

Fer	85,714
Nickel	13,215
Cobalt	0,550
Soufre	0,226
Phosphore	0,295
	100,000

Je suis arrivé à un résultat tout à fait conforme au précédent, en abandonnant à l'action de l'acide azotique étendu une lame mince du fer de Caille, qui s'est ainsi réduite à l'état d'un réseau très-délié, entièrement formé de tænite. Celle-ci, soumise à l'analyse, m'a donné en effet :

Fer	85,0
Nickel (P. D.)	15,0
	100,0

Ces faits m'autorisent, je crois, à repousser absolument la conclusion que M. Shepard tire de ses analyses, et d'après laquelle la tænite devrait se représenter par Fe^4Ni^3.

B. *Kamacite.* — Le fer nickelé de la masse de Caille m'a donné environ 80 pour 100 de kamacite, dont la densité, mesurée avec les précautions convenables, est égale à 7,652.

Soumise à l'analyse, elle m'a donné, sans trace de cobalt:

Fer	91,9
Nickel	7,0
	98,9

d'où l'on doit conclure que la formule de cet alliage est

$$Fe^{14}Ni.$$

Remarquons à ce sujet qu'en admettant, comme les nombres donnés précédemment semblent l'autoriser, que le fer de Caille contient en moyenne 4 parties de kamacite pour une de tænite, la formule élémentaire de ce fer s'exprimerait par

$$Fe^6Ni + 4(Fe^{14}Ni) = Fe^{62}Ni^5,$$

qui, chose digne de remarque, conduit à très-peu près aux nombres que M. Rivot a obtenus dans l'analyse élémentaire de cette masse météorique. On tire en effet de la formule ci-dessus :

Fer	91,4
Nickel	8,6
	100,0

et M. Rivot a trouvé dans deux analyses :

Fer	92,3	92,7
Nickel	6,3	5,6
	98,6	98,3

La netteté des résultats fournis par le fer de Caille m'a engagé à analyser la kamacite du fer de Charcas.

$2^{gr},5$ de cet alliage m'ont donné :

Fer	92,0
Nickel	7,5
	99,5

c'est-à-dire la composition exigée par la formule $Fe^{14}Ni$.

Revenant alors au fer de Caille, j'ai soumis les résultats que j'avais obtenus à la vérification suivante : une petite lamelle mince, à faces parallèles, pesant $8^{gr},5$, fut mise dans l'acide azotique à 36 degrés, et ainsi amenée peu à peu à l'épaisseur d'une feuille de papier fort. Elle pesait alors $6^{gr},3$, et le liquide, renfermant par conséquent $2^{gr},2$ de métal en dissolution, a donné, outre un peu de résidu noir :

Fer	1,80
Nickel	0,15
	1,95

ou en centièmes :

Fer	92,4
Nickel	7,6
	100,0

Cela fait, j'ai choisi, sur la lame amincie, une région où les bandes de kamacite fussent larges, puis, au moyen de ciseaux fins et solides, j'ai découpé avec soin les aiguilles de tænite qui se montraient un peu en relief et très-nettement dessinées. Cette séparation n'a évidemment pas

pu être parfaitement exacte, et la tænite conservait un peu de kamacite; mais celle-ci, au contraire, était très-pure.

Ayant découpé ainsi 1 gramme de métal, j'en retirai sensiblement 0,80 de kamacite, qui donna :

Fer	93,0
Nickel (P.D.)	7,0
	100,0

c'est-à-dire, encore la quantité exigée par la formule $Fe^{14}Ni$.

C. *Plessite.* — Je répète que je donne ici le nom de *plessite* à un alliage qui n'est peut-être pas rigoureusement celui que M. de Reichenbach désigne sous ce nom; mais il est extrêmement difficile d'assurer une pareille identité. En tous cas, je n'ai pas pu soumettre le métal qui m'occupe ici à une étude complète, à cause du peu de matière dont je pouvais disposer. Toutefois, j'ai pu reconnaître que cette plessite est moins oxydable que la kamacite, et plus oxydable que la tænite.

Sa densité est égale à 7,850, et la composition que j'ai trouvée lors de l'analyse d'une très-petite quantité de limaille, se rapprochait de celle qu'exige la formule

$$Fe^{10}Ni.$$

Je ne crois pas utile de reproduire les chiffres de mon analyse, qui n'a pas été complétement satisfaisante; aussi je ne présente la formule ci-dessus que sous toutes réserves. M. de Reichenbach paraît disposer à admettre pour sa plessite la formule $Fe^{28}Ni^{5}$, qui diffère à peine de $Fe^{6}Ni$, admise précédemment pour la tænite.

Outre les résultats de mon analyse, des considérations fort simples me portent à rejeter la conclusion du savant allemand. En effet, l'analyse du fer de Jewell Hill (Caroline du Nord), caractérisé, d'après mes essais, par un grande

quantité de plessite, a donné à M. Lawrence Smith [1] :

Fer	91,12
Nickel	7,82
Cobalt	0,43
Phosphore	0,08
Cuivre	traces
	99,45

dans laquelle la proportion de nickel est beaucoup plus faible que ne le voudrait la formule de M. de Reichenbach.

Il en est de même du fer d'Oldham County (Kentucky), dont la composition immédiate est, d'après mes études, analogue à celle du fer précédent, et qui a donné à M. Smith [2] :

Fer	91,21
Nickel	7,81
Cobalt	0,25
Phosphore	0,05
Cuivre	traces
	99,32

J'ai retrouvé la plessite en quantité notable dans les fers de Rivière-Orange (Afrique australe), de Putnam County (Géorgie), de Burlington (New-York), etc.

D. *Octibbehite.* — Le fer météorique d'Octibbeha County (Mississipi) contient, d'après l'analyse de Taylor [3], 59,69 de nickel contre 37,69 de fer. Peut-être doit-on le regarder comme formé d'un alliage de composition définie auquel on peut donner le nom, déjà proposé, d'*octibbehite*.

Sa formule serait $FeNi^2$ et non FeNi (comme l'indique M. Shepard), et sa densité serait égale à 6,854.

---

(1) *Silliman's American Journal*, 2e série, t. XXX, p. 240.
(2) *Silliman's American Journal*, 2e série, t. XXXI, p. 151 et 256.
(3) *Silliman's American Journal*, 2e série, t. XXIV, p. 293.

II. *Fer carburé.*

Le fer carburé peut se séparer des alliages nickelés par la méthode de chauffage, ainsi que je m'en suis assuré directement en traitant par cette méthode un mélange de limaille d'acier et de fer météorique. Il faut d'ailleurs se rappeler que ce nom de *fer carburé* paraît devoir s'appliquer à des combinaisons de composition fort différentes. J'en distinguerai deux principales, sous les noms de *chalypite* et de *campbellite*.

A. *Chalypite.* — Je donne ce nom, avec M. Shepard (1), à un composé dur et brillant que Forchhammer a isolé du fer de Niakornak (Groënland), dont le Muséum ne possède pas d'échantillon, et que je n'ai, par conséquent, pas pu étudier. La chalypite renfermerait 7,23 pour 100 de carbure, et répondrait par conséquent à la formule CFe^2.

B. *Campbellite.* — Le fer de Campbell County (Tennessee), n'a donné à M. Lawrence Smith (2) que 0,25 de nickel contre 97,54 de fer et 1,50 de carbone.

Examiné au point de vue de sa composition immédiate, ce fer m'a montré une quantité très-sensible de tænite, certainement suffisante pour absorber toute la quantité de nickel indiquée. J'en conclus que le métal prédominant est une sorte d'acier, ou fer légèrement carburé, auquel peut convenir, au moins provisoirement, le nom de *campbellite*.

III. *Troïlite.*

La troïlite, ou sulfure de fer, est l'un des principes immédiats les mieux caractérisés des fers météoriques. Elle ne

---

(1) *New Classification of meteorites* dans *Silliman's American Journal*, 2e série, t. XLIII (1867).

(2) *Silliman's American Journal*, 2e série, t. X, p. 153. M. Thomas Oldham, Surintendant du Geological Survey de l'Inde, considère comme douteuse l'origine météorique de ce fer, mais sans donner une raison à l'appui de sa manière de voir. V. *Catalogue of the meteorites in the Museum of the Geological Survey of India*, Calcutta (1867).

s'est pas montrée jusqu'ici avec des formes cristallines, et se présente en veines ou en rognons arrondis, généralement cylindroïdes et tout à fait compactes.

Ces rognons, toutefois, présentent dans certaines circonstances une particularité bien intéressante, qui, je le crois, a échappé à l'attention des observateurs. Il s'agit d'une sorte de dessin régulier qui apparaît lorsque la surface polie d'un rognon de troïlite est soumise à l'action d'un acide. On peut voir les figures auxquelles je fais allusion sur les deux rognons qui se trouvent compris dans la surface polie du gros bloc du fer de Caille exposé au Muséum. Sont-elles dues à une simple cristallisation ou à l'existence simultanée de plusieurs sulfures dans le rognon? c'est ce que des études spéciales pourront seules décider; mais, dès à présent, je crois que l'interposition de feuillets de graphite régulièrement orientés n'est pas étrangère à la particularité que je signale. En examinant ces figures, on remarquera leur liaison évidente avec celles qui se trouvent dessinées sur les régions les plus voisines du fer.

Pour séparer la troïlite à l'état de pureté, on peut encore, dans certains cas, avoir recours à la limaille de fer. Cette limaille est mise à bouillir pendant un quart d'heure environ dans une dissolution concentrée de sulfate de bioxyde de cuivre. Tout le fer nickelé est dissous, et, par la décantation et le lavage, on obtient un magma où domine le cuivre métallique dû à la décomposition du sulfate par le fer. Une petite quantité d'acide azotique fumant et froid dissout instantanément le cuivre sans altérer la troïlite, qui reste en mélange avec de la schreibersite, du graphite et quelquefois de petits grains lithoïdes.

Quand le graphite est à un état extrême de division, il est oxydé par l'acide nitrique fumant; c'est ce qui arrive aussi pour le peu de carbone qui provient de la décomposition des carbures métalliques. Mais, en général, le graphite résiste à l'action de l'acide qui n'agirait qu'à l'ébullition, condition dans laquelle il dissoudrait la troïlite.

L'aimant, agissant sous l'eau, est alors le meilleur moyen de séparation. La troïlite et la schreibersite sont ainsi enlevées, et il reste comme résidu le mélange du graphite avec les grains lithoïdes.

Pour séparer la troïlite de la schreibersite, j'ai recours à la lévigation, qui donne d'excellents résultats, vu la différence considérable de densité des deux substances : on verra en effet que la troïlite ne pèse que 4,7 tout au plus, tandis que la schreibersite pèse de 7,01 à 7,22.

Dans le cas, d'ailleurs très-fréquent, où le fer en expérience ne contient que peu de troïlite, il est désirable de supprimer l'emploi de l'acide azotique fumant, qui dissout toujours un peu de sulfure. Je remplace alors le sulfate de cuivre par le bichlorure de mercure. En prenant certaines précautions, on évite la production du mercure, et le calomel est enlevé par l'eau de chlore faible sans qu'il y ait une quantité sensible de troïlite qui soit attaquée. Si un peu de mercure métallique se produit, on s'en débarrasse toujours très-facilement, à cause de son énorme densité.

D'ailleurs, il est toujours de beaucoup préférable, quand la chose est possible, de ne pas extraire la troïlite d'une partie quelconque d'un fer, mais des rognons cylindroïdes où elle s'est concentrée. En choisissant les parties centrales de ces rognons, on n'a plus à s'occuper de purifier la matière du fer nickélifère et de la schreibersite qui l'accompagnaient tout à l'heure : elle ne contient plus que le graphite et les grains lithoïdes, dont on la sépare sous l'eau au moyen de l'aimant, après l'avoir porphyrisée avec soin.

Les premiers chimistes qui étudièrent la troïlite en firent de la pyrite magnétique, que l'on rapprocha de la pyrrhotine de Breithaupt, et dont la formule était par conséquent Fe^7S^8. Mais M. Lawrence Smith conclut de son analyse du sulfure de fer renfermé dans la masse de Tazewell qu'il a la composition du protosulfure FeS. Il lui maintint néanmoins le nom de *pyrrhotine*, ce qui pourrait apporter une certaine confusion dans cette étude.

M. Smith se basait, d'ailleurs, à la fois sur les résultats de son analyse et sur ceux obtenus par divers autres chimistes, tels que M. Taylor, qui avait étudié la troïlite du fer de Toluca. Pourtant, cette conclusion ne fut pas admise par tout le monde, et Dufrénoy, par exemple, semble disposé à la rejeter. L'existence bien constatée dans les météorites de la véritable pyrite magnétique cristallisée doit encore augmenter les doutes ([1]).

D'ailleurs, la distinction entre la troïlite ou pyrrhotine de M. Smith, et la pyrite magnétique ou pyrrhotine de Breithaupt, n'est pas aussi nette qu'on le suppose généralement : la différence de composition est faible, et les propriétés physiques sont fort analogues.

J'ai eu, dans ces derniers temps, l'occasion d'analyser plusieurs échantillons de troïlite provenant des fers météoriques de Charcas et de Toluca, et les nombres que j'ai obtenus m'ont amené à penser que le minéral en question est bien plus voisin de la pyrite magnétique que du protosulfure de fer.

Avant de donner les résultats de ces analyses, je veux appeler l'attention sur une réaction qui me paraît propre à permettre, dans tous les cas, de distinguer le protosulfure de la pyrite magnétique, et, à plus forte raison, des composés plus sulfurés.

Il semble, à première vue, que cette distinction soit très-facile; mais, en réalité, il n'en est pas ainsi. Les deux minéraux sont d'un même jaune bronzé; leurs densités sont très-voisines : 4,5 pour la pyrite magnétique et 4,7 pour la troïlite, et de plus variables dans certaines limites, suivant les échantillons. Leur composition les différencie fort peu : le protosulfure de fer contient en moyenne 36,4 de soufre pour 63,6 de fer, et la pyrite magnétique, aussi en moyenne, 39,6 de soufre pour 60,4 de fer. Ces deux sub-

---

([1]) *Voir* le Mémoire de M. Daubrée sur la Météorite charbonneuse d'Orgueil. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVIII, p. 984.)

stances sont faiblement attirables à l'aimant; toutes deux fondent à la flamme réductrice en un globule noir fortement magnétique; toutes deux, enfin, se dissolvent facilement dans l'acide chlorhydrique avec un très-abondant dégagement d'hydrogène sulfuré.

On sait déjà que la pyrite magnétique se distingue du protosulfure de fer par le dépôt de soufre qu'elle produit par le traitement aux acides; mais cette réaction, très-nette quand on a affaire à des produits très-purs et abondants, n'est pas applicable au sulfure des météorites.

En effet, outre qu'on ne peut jamais opérer que sur des quantités très-faibles de troïlite, ne pouvant par conséquent donner, dans tous les cas, qu'un très-faible dépôt de soufre, il faut remarquer que ce minéral est bien loin de se dissoudre entièrement dans les acides : il donne un abondant résidu, très-complexe, dont on n'arrive à se débarrasser que par les méthodes qui viennent d'être exposées et au prix de beaucoup de peine.

Il y a donc lieu, en se plaçant au point de vue pratique, de rechercher une réaction caractéristique, pour l'un au moins des deux sulfures en question.

C'est dans ce but que j'ai soumis, comparativement, du protosulfure de fer artificiel et de la pyrrhotine à un très-grand nombre d'essais. Je ne tardai pas à constater que le premier de ces corps précipite le cuivre métallique de ses dissolutions, à peu près comme ferait le fer métallique, tandis que la pyrite magnétique ne donne lieu à aucun phénomène de réduction. Le protosulfure de fer obtenu par voie humide donne lieu à la précipitation métallique aussi bien que le composé de même formule préparé par voie sèche, et il est même possible de remplacer le protosulfure de fer chimiquement pur par une substance contenant un peu plus de soufre, obtenu en fondant ensemble du fer et du soufre, sans voir le phénomène cesser de se produire. Mais, dès que la proportion de métalloïde approchait de

celle qui est exigée par la formule de la pyrrhotine, la précipitation devenait impossible.

Il résulte de mes expériences, qu'avec une quantité suffisante de protosulfure de fer, surtout avec celui préparé par voie humide, on arrive à priver une solution cuivreuse de tout le cuivre qu'elle contient. L'expérience réussit très-bien avec la dissolution du sulfate de cuivre dans l'eau.

Avec une quantité suffisante de sulfate de cuivre, on arrive à enlever tout le fer au précipité noir qu'on obtient par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur une solution ferrugineuse.

Après avoir constaté ce caractère distinctif, si facile à reconnaître, mais malaisé peut-être à expliquer, entre le protosulfure de fer et la pyrite magnétique, j'ai institué une série d'expériences comparatives au moyen d'échantillons purifiés de troïlite de diverses provenances.

Tous ces échantillons, placés en présence de solutions de sulfate de cuivre, dont j'ai fait varier la concentration et la température, se sont montrés absolument inertes. La troïlite se rapproche donc tout à fait, sous ce rapport, de la pyrite magnétique.

On va voir que, d'après mes analyses, il en est de même au point de vue de la composition chimique.

M. Lawrence Smith [1] a fondé surtout sa formule FeS sur l'analyse de la troïlite du fer de Tazewell, qui lui a donné :

Fer	62,38
Nickel	0,62
Cuivre	traces
Chaux	0,08
Silice	0,56
Soufre	35,67
	99,31

et qui, par conséquent, était très-impure.

[1] *Tenth Annual Report of the Smithsonian Institution*, p. 153.

On peut également tirer la même formule de l'analyse, faite par M. Taylor [1], de la troïlite du fer de Toluca, qui, d'après ce chimiste, renfermait en centièmes :

Fer	57,95
Nickel	6,70
Cobalt	0,56
Silicium	0,05
Phosphore	0,25
Soufre	33,76
	99,27

Ces chiffres s'appliquent évidemment à une matière très-complexe, où l'on reconnaît l'existence de schreibersite et de silicates. Sa densité était égale à 4,822, d'après le chimiste américain.

J'ai repris cette même troïlite du fer de Toluca, et après purification, qui a enlevé, entre autres impuretés, une très-notable quantité de graphite, dont M. Taylor ne parle pas, j'ai obtenu une substance dont la densité était égale à 4,799.

Cette substance, formée de troïlite pure, a été mélangée avec 3 parties de carbonate de soude sec et 4 parties d'azotate de potasse, puis portée au rouge dans un petit creuset de porcelaine. La masse fondue a été, après refroidissement, dissoute dans l'eau, et le soufre a été dosé dans le liquide filtré à l'état de sulfate de baryte. Les métaux ont été amenés à l'état de nitrate, et séparés par le succinate d'ammoniaque.

Traitée de cette manière, la troïlite du fer de Toluca m'a donné :

Fer	59,01
Nickel	0,14
Cuivre	traces
Soufre	40,03
	99,18

[1] *Silliman's American Journal*, 2e série, t. XXII, p. 374.

Je rappellerai que la formule de la pyrrhotine de Breithaupt, Fe^7S^8, exige 60,4 de fer contre 39,6 de soufre.

La troïlite, préalablement purifiée du fer de Charcas, offre une densité de 4,780. Elle m'a donné à l'analyse :

Fer	56,29
Nickel	3,10
Soufre	39,21
	98,60

L'existence normale, quoique en proportion variable, du nickel constitue d'ailleurs, comme on voit, une différence essentielle avec la pyrite magnétique. Ma conclusion est, qu'on doit représenter la composition de la troïlite par la formule

$$(Fe,Ni)^7S^8.$$

Il faut remarquer que l'hypothèse de M. Lawrence Smith, d'après laquelle la troïlite serait du protosulfure, a pour elle cette circonstance, que la troïlite se trouvant pour ainsi dire noyée dans un très-grand excès de fer, il semble tout naturel qu'elle contienne une aussi faible proportion de soufre que possible. Mais je rappellerai que le sulfure n'est jamais en contact avec la masse métallique : une couche plus ou moins épaisse de graphite l'en sépare.

IV. *Schreibersite.*

La schreibersite est certainement, suivant l'expression de M. Faye [1], le minéral le plus caractéristique des fers météoriques; aussi, est-ce celui qui a été le mieux étudié.

Ce que je viens de dire de la préparation de la troïlite pure s'applique, presque sans modification, à la préparation de la schreibersite pure.

Pour l'extraire de la limaille de fer, celle-ci est encore mise à bouillir avec une dissolution saturée de sulfate de

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 804.

cuivre, jusqu'à disparition totale de tout le fer nickelé. Le cuivre métallique est enlevé par l'acide azotique fumant, et l'aimant fournit un mélange de schreibersite et de troïlite. Après avoir enlevé la plus grande partie de cette dernière au moyen de la lévigation, on se débarrasse du reste à l'aide de l'acide chlorhydrique étendu : la schreibersite reste enfin absolument pure.

Le bichlorure de mercure doit, comme précédemment, être employé dans les cas où la schreibersite est peu abondante, ou bien lorsqu'on veut isoler du même coup les grains lithoïdes, comme je l'expliquerai tout à l'heure.

D'ailleurs, ici comme à propos de la troïlite, il y a toujours avantage à extraire la schreibersite, non pas de la limaille de fer, mais de certaines régions particulièrement riches, auxquelles elle donne une grande fragilité qui peut les faire reconnaître.

Les résultats que j'ai obtenus en analysant la schreibersite du fer de Toluca, préalablement soumise à la série de purifications indiquées ci-dessus, m'a fourni des résultats qui ne diffèrent pas sensiblement de ceux qu'on regarde généralement comme définitivement acquis.

Ces résultats se recommandent néanmoins par leur netteté, due à la pureté de la matière analysée.

On sait que l'analyse des trois échantillons de la schreibersite contenue dans le fer de Tazewell a fourni à M. Lawrence Smith [1] :

Fer	57,22	56,04	56,53
Nickel	25,82	26,43	28,02
Cobalt	0,32	0,41	0,28
Cuivre	traces	non dosé	»
Phosphore	13,92	»	14,86
Silice	1,62	»	»
Alumine	1,63	»	»
Zinc	traces	»	»
Chlore	0,13	»	»
	100,66	82,88	99,69

[1] *Tenth Annual Report of the Smithsonian Institution*, p. 153.

d'où il a conclu la formule

$$Fe^4 Ni^2 Ph,$$

qui exige :

Fer	55,86
Nickel	29,17
Phosphore	15,47
	100,00

Il m'a paru très-désirable de contrôler ce résultat par une analyse exécutée sur de la schreibersite bien pure. Le fer de Toluca m'en fournit une petite quantité dont la densité était 7,103, c'est-à-dire un peu plus forte que celle admise par M. Smith pour la schreibersite de Tazewell, qui, d'après lui, pèse 7,017.

La matière que je venais de purifier fut dissoute dans l'eau régale, puis la solution étendue d'eau fut précipitée par le sulfhydrate d'ammoniaque. Les sulfures ainsi obtenus furent lavés avec du sulfhydrate additionné d'ammoniaque, pour entraîner tout l'acide phosphorique qu'ils pourraient retenir, et le liquide filtré fut additionné de la quantité exactement nécessaire d'acide chlorhydrique étendu pour précipiter tout le sulfure de nickel. Après concentration de la liqueur, l'acide phosphorique y fut dosé à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. De leur côté, les sulfures dissous dans l'acide azotique furent traités comme il a été dit précédemment.

Faite dans ces conditions, mon analyse me donna :

Fer	57,11
Nickel	28,35
Cobalt	traces
Magnésium	traces
Phosphore	15,01
	100,47

Les chiffres auxquels je suis arrivé et la confirmation qu'ils donnent à la formule proposée par M. Lawrence

Smith me paraissent d'autant plus intéressants, que M. Bergemann [1], analysant cette même schreibersite du fer de Toluca, avait obtenu les nombres suivants, qui ne conduisent à aucune formule :

Fer	87,0
Nickel	9,5
Phosphore	3,5
	100,0

On ne peut expliquer ce résultat qu'en admettant, en mélange avec la schreibersite, une grande quantité de fer que le traitement au bichlorure de mercure aurait fait disparaître. On peut se convaincre de l'existence réelle de ce fer en plongeant un fragment de schreibersite brute du fer de Toluca dans du sulfate de cuivre : il en sort recouvert de petites taches de cuivre métallique.

A l'état de pureté, la schreibersite en question se présente sous forme d'une poudre composée d'écailles microscopiques d'un blanc métallique très-mat, dont la surface est quelquefois légèrement jaunâtre. Elle est très-fragile. L'aimant l'attire et, par son contact, lui communique des pôles qu'elle garde indéfiniment. L'acide chlorhydrique froid est sans action sur elle, mais le même acide opère à chaud une dissolution d'ailleurs fort lente. Malgré de nombreuses recherches, je n'ai jamais rencontré de forme cristalline un peu nette.

V. *Graphite.*

On peut isoler le graphite de la manière suivante : quelques grammes de limaille sont projetés dans la potasse caustique pure en fusion, et on obtient ainsi, d'après ce qui a été expliqué dans un paragraphe précédent, un mélange de graphite et de fer nickelé.

Ce mélange peut être traité de diverses façons :

---

[1] *Poggendorff's Annalen*, t. C, p. 245.

1° On peut dissoudre le fer dans l'acide chlorhydrique qui laisse à peu près pur tout le graphite : il contient seulement un peu de carbone dans le cas où le fer contenait de la campbellite ;

2° On peut séparer le graphite par lévigation, et ce procédé a l'avantage de fournir d'un seul coup tout le graphite et le fer nickelé ; mais la séparation n'est jamais complète et ne donne presque rien quand le graphite est très-peu abondant ;

3° Enfin on peut recourir à l'aimant, mais seulement si le graphite se trouve dans le mélange en grande quantité ; autrement, il est entièrement enlevé entre les grains de limaille.

Dans tous les cas, le graphite doit être lavé à l'acide chlorhydrique qui le débarrasse du résidu provenant de l'attaque de la troïlite et de la schreibersite.

Si l'on voulait obtenir avec exactitude le poids du graphite contenu dans un fer météorique, il serait bien préférable d'opérer de la manière suivante : le résidu de l'attaque de la limaille par la potasse fondue est, après lavage, traitée par le bichlorure de mercure. Tout le fer est dissous et il reste en mélange avec le graphite, les oxydes provenant de l'attaque du sulfure et du phosphure, du mercure métallique peu abondant, et beaucoup de protochlorure de mercure. Ce dernier est enlevé par l'eau de chlore, le mercure par lévigation et les autres matières étrangères par l'acide chlorhydrique faible.

On peut aussi, après avoir, au moyen d'un acide, débarrassé le mélange des oxydes qu'il contient, chasser le mercure et le calomel en chauffant le tout dans un courant d'hydrogène. C'est la méthode à laquelle M. Boussingault s'est arrêté de son côté pour le dosage du carbone des fontes et des aciers [1].

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 873 (1868).

Le bichlorure de mercure a, de plus, vu son mode tranquille d'action, l'avantage de permettre d'obtenir le graphite avec la forme qu'il affecte dans les masses météoriques, au lieu de le désagréger, comme le fait d'ordinaire, quand on emploie les acides, l'agitation produite dans le liquide par le dégagement des bulles gazeuses.

Ainsi, le fer météorique de Caille qui, par l'acide chlorhydrique, donne le graphite à l'état de poudre fine, le laisse sous forme d'écailles quelquefois assez grandes quand on le traite en morceaux par une solution saturée de bichlorure de mercure.

Le graphite du fer météorique de Caille m'a donné, après les purifications qui ont été indiquées, une densité égale à 1,715.

Pour l'analyser, j'en ai incinéré un poids donné dans une nacelle de platine et j'ai déterminé la composition du résidu. Celui-ci consistait en sesquioxyde de fer que j'ai cru devoir considérer comme dû à l'oxydation du fer métallique combiné au carbone.

En opérant ainsi, j'ai obtenu pour le graphite de Caille :

Carbone	97,3
Fer	2,4
Nickel	traces
	99,7

Le graphite du fer de Charcas pèse 1,309 et m'a donné à l'analyse :

Carbone	98,0
Fer	0,9
	98,9

Je ferai remarquer que les analyses de graphites météoriques sont jusqu'ici fort peu nombreuses. M. Troost (de Mobile) a trouvé dans le graphite du fer de Cosby's Creek (Tennessee) 95,5 de carbone et 3 de fer. On ne saurait, dès

à présent, assigner de formule à ce principe immédiat des fers météoriques. Il est surtout remarquable par son extrême résistance à l'action des réactifs. L'acide chlorhydrique, les alcalis, les sels métalliques sont sur lui sans action. L'acide azotique, surtout lorsqu'il est fumant, l'attaque très-lentement.

VI. *Croûte externe ou vernis.*

Peu de chimistes se sont préoccupés de déterminer la composition du vernis externe des fers météoriques.

Voici comment j'ai opéré pour l'isoler.

Après avoir, à l'aide d'une scie, séparé de la masse météorique les portions qui portent la croûte, on les abandonne pendant un temps suffisant dans une solution concentrée de bichlorure de mercure. Tout ce qui était métallique se dissout, et il ne reste plus que les oxydes au nombre desquels compte la croûte.

Celle-ci est encore, toutefois, mêlée de matières étrangères. On y trouve ordinairement des produits de son altération sous l'influence des agents atmosphériques et surtout de la limonite. De la schreibersite, de la troïlite et des grains lithoïdes peuvent aussi se trouver en mélange avec elle et leur séparation peut être difficile.

L'acide chlorhydrique très-faible enlève la limonite et la troïlite ; les grains lithoïdes restent comme résidu à la suite du triage à l'aimant ; enfin on se débarrasse de presque toute la schreibersite par la lévigation.

D'ailleurs, on peut simplifier beaucoup l'ensemble des opérations en choisissant des régions de la croûte qui paraissent déjà à peu près pures. Elles se détachent souvent avec facilité des parties métalliques sous-jacentes.

M. Pugh [1] a publié l'analyse de la croûte du fer de Toluca. Or il résulte clairement pour moi de l'inspection

---

[1] *Die Meteoriten in Sammlungen*, par le Dr Buchner, p. 142.

des chiffres qu'il a obtenus, qu'ils lui ont été fournis, non pas par un minéral pur, mais par le mélange de plusieurs substances. Comme c'est précisément la croûte de ce fer qu'il m'a été donné de pouvoir analyser, je rappellerai que M. Pugh a trouvé :

Fer métallique	18,717
Protoxyde de fer	19,309
Sesquioxyde de fer	32,750
Protoxydes de nickel et de cobalt	5,751
Chaux	traces
Silicates	10,203
Eau	13,270
Chlore	traces
	100,000

Il est clair que le fer métallique, les silicates et l'eau ne sont pas des éléments essentiels et doivent être considérés comme des impuretés. Ayant purifié autant que possible, par la méthode indiquée précédemment, un peu de la croûte du fer de Toluca, j'en ai mesuré la densité que j'ai trouvée égale à 4,89.

Je l'ai dissoute, à l'abri du contact de l'air, dans de l'acide chlorhydrique, puis j'ai traité le liquide fortement acidulé par une dissolution titrée de bichromate pur de potasse, suivant la méthode indiquée par Penny. Le protoxyde de fer ainsi déterminé, et le sesquioxyde de chrome étant séparé par le filtre, le peroxyde total a été précipité par le succinate d'ammoniaque et a donné par différence le peroxyde réel existant dans le minéral. Le nickel et le cobalt ont été cherchés dans le liquide sans que l'excès de bichromate de potasse ait eu d'inconvénient.

Ainsi traitée, la croûte de fer de Toluca m'a donné :

Sesquioxyde de fer	68,93
Protoxyde de fer	28,12
Protoxyde de nickel	2,00
Protoxyde de cobalt	traces
	99,05

Ces nombres satisfont tout à fait à la formule

$$Fe^2O^3, (Fe,Ni)O,$$

qui ne diffère de celle de la magnétite que par la substitution d'un peu de nickel à une quantité correspondante du fer du protoxyde.

Une remarque très-importante est que si, dans l'analyse de Pugh, on ne considère que le sesquioxyde de fer, le protoxyde de fer et les protoxydes de nickel et de cobalt, on arrive à des nombres très-rapprochés de ceux que demande la formule précédente.

VII. *Grains lithoïdes.*

Déjà, dans plusieurs des séparations précédentes, on a vu des grains lithoïdes rester dans les résidus de diverses opérations ; celles-ci peuvent évidemment servir à préparer ces grains à l'état de pureté. Toutefois, si l'on veut spécialement les obtenir, voici comment je recommande de réaliser la séparation.

Le fer météorique en morceaux est abandonné, à l'abri du contact de l'air, dans une solution concentrée de bichlorure de mercure et agité souvent. Au bout d'un temps suffisant, le métal a disparu et le liquide renferme une sorte de boue formée de protochlorure de mercure, renfermant ordinairement un peu de mercure métallique, et toujours de la troïlite, de la schreibersite, du graphite et enfin les grains lithoïdes. L'eau de chlore enlève le calomel, et l'aimant isole la schreibersite et la troïlite ; on peut souvent se débarrasser du graphite par lévigation.

Dans certains cas, on gagne du temps en soumettant à l'action d'un courant d'hydrogène, dans un tube de porcelaine porté au rouge naissant, le résidu de l'action du bichlorure de mercure. Après un temps convenable, la petite nacelle ne renferme plus, outre un peu d'oxyde de fer, que les grains lithoïdes mêlés de graphite, mais il faut

pour cela que les grains ne soient pas altérables par la chaleur.

S'il arrive même, comme cela a lieu dans certains cas, que ces grains soient inoxydables, on peut remplacer le courant d'hydrogène par un courant d'air qui brûle le graphite et donne les grains parfaitement isolés.

On verra plus loin que, outre les grains lithoïdes renfermés dans la masse métallique, on en trouve dans l'intérieur des rognons de troïlite : c'est le cas, par exemple, pour les fers qui m'ont le plus occupé, ceux de Caille et de Charcas [1]. On obtient alors directement, par la dissolution du sulfure dans l'acide chlorhydrique, un mélange de grains lithoïdes et de graphite. Ce mélange est traité, comme il est dit plus haut, et peut être soumis au rouge à l'action d'un courant d'air, les grains dont il s'agit étant remarquables par leur inaltérabilité. On peut aussi soumettre directement la troïlite en morceau à l'action d'un courant d'hydrogène agissant au rouge. Le sulfure est entraîné sans décomposition et peut servir à des études ultérieures ; mais cette méthode est très-longue et d'un emploi peu commode.

Le bichlorure de mercure, en solution concentrée, doit être employé non-seulement pour isoler les petits grains pierreux disséminés dans un fer tel que celui de Tuczon (Mexique), mais encore pour séparer les gros cristaux que renferment certaines masses, telles que celle de Krasnojarsk (Sibérie) ou fer de Pallas, ou même pour obtenir sans parties métalliques les silicates des lithosidères, tels que les météorites de Rittersgrun (Saxe), de Sierra de Chaco (Bolivie), etc.

Si l'on répète l'expérience avec le célèbre fer d'Atacama (Bolivie), on constate que les grains lithoïdes, même lors-

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 633 (séance du 25 mars 1867).

qu'ils ne présentent que de faibles dimensions, sont fendillés en tous sens. Malgré toutes les précautions, on les obtient toujours à l'état de poudre.

Ces grains lithoïdes sont de nature variée, et il paraît exister un certain rapport entre leur composition et leur situation. Les uns résident dans la masse même du fer avec lequel ils ne sont cependant pas en contact direct, tandis que d'autres sont localisés dans les rognons de troïlite et peut-être dans le graphite qui enveloppe ces rognons.

On trouve des grains appartenant à la première catégorie dans les fers de Tazewell et de Tuczon. Ils sont formés de péridot, ainsi que le prouve l'analyse publiée par M. Lawrence Smith, relativement au premier de ces fers [1]. Les masses qui les renferment doivent donc, à ce point de vue, être rapprochées des blocs de Pallas et d'Atacama.

Ayant isolé, par le bichlorure de mercure, quelques-uns des grains du fer de Tuczon, j'ai trouvé leur densité égale à 3,35, c'est-à-dire tout à fait comparable à celle de l'hyalosidérite ; j'y ai d'ailleurs reconnu la silice, l'oxyde de fer et la magnésie, sans que la très-faible quantité de matière dont je diposais me permît d'exécuter le dosage de ces substances. Malgré des recherches très-attentives, je n'ai pas reconnu de forme cristalline discernable, ce qui vient peut-être de ce que, comme le péridot du fer d'Atacama, celui du fer de Tuczon est fendillé dans l'intérieur même de la masse qui le renferme.

Les grains lithoïdes de la troïlite ont été fournis par les fers de Caille et de Charcas.

En examinant à l'œil nu, ou mieux au microscope, le résidu de l'attaque par les acides de la troïlite de Caille, on y reconnaît l'existence de petits grains pierreux, transparents et incolores, agissant sur la lumière polarisée et rayant facilement le verre. Leur quantité est trop faible

---

(1) *Silliman's American Journal*, 2e série, t. XIX, p. 153.

pour qu'on puisse se livrer à leur analyse, mais le chalumeau ne permet d'y constater, outre leur infusibilité, que les réactions de la silice. Sans affirmer qu'ils soient formés de quartz, comme la chose du reste n'est pas impossible, je rappellerai [d'après M. Daubrée, qui a cité ces faits dans un Mémoire où il mentionne l'existence des grains lithoïdes en question (1)] la découverte inattendue, que l'on doit à M. Gustave Rose, de quartz en petits cristaux dans le fer de Toluca (2), et celle, qu'avait faite antérieurement M. Wœhler, de petits grains de coloration variée dans le fer météorique de Rasgata [Nouvelle-Grenade (3)].

La troïlite du fer de Charcas a donné des grains tout à fait pareils à ceux qu'on avait trouvés dans le sulfure de fer de Caille. Quelques-uns d'entre eux offraient des indices de formes cristallines, mais on n'a pu les déterminer avec certitude, à cause de leurs très-faibles dimensions.

VIII. *Gaz occlus.*

On sait que M. Boussingault d'abord et M. Graham tout récemment ont constaté, dans le fer météorique de Lenarto, la présence de gaz : le premier de l'azote, le second de l'hydrogène. Bien qu'il soit plus que probable que le fer en question ne constitue pas une exception à ce point de vue, il est indispensable de rechercher si d'autres fers de même origine sont susceptibles de dégager, eux aussi, des gaz retenus par occlusion.

J'ai fait dans cette direction un certain nombre d'expériences, et j'ai adopté un mode opératoire particulier.

Un fragment de fer météorique, dont on a préalablement mesuré avec le plus grand soin le poids et la densité, et dont on connaît par conséquent le volume, est soutenu à

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 633 (25 mars 1867).

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CXIII, p. 184 (1861).

(3) *Wiener Akademie Bericht*, t. VII, p. 496 (1852).

une certaine hauteur dans une petite éprouvette graduée et remplie d'eau distillée. Celle-ci plonge par le bas dans un verre contenant lui-même de l'eau distillée que l'on remplace peu à peu, quand l'appareil est installé, par une dissolution saturée de bichlorure de mercure. Cette dissolution, dont le volume doit être considérable, est soustraite au contact de l'air par une disposition quelconque, et par exemple à l'aide d'une couche d'huile.

Le tout est abandonné dans un endroit chaud, et on a soin de faire tomber autant que possible, par de légers chocs souvent répétés, les dépôts qui recouvrent constamment le fragment métallique.

Les gaz qui peuvent se dégager s'accumulent dans le haut de la cloche; le bichlorure n'en pouvant pas donner, on doit les regarder comme fournis par le fer où ils étaient retenus par occlusion, suivant l'expression de M. Graham.

L'expérience est extrêmement longue. J'en ai suivi une pendant trois mois (du 19 mai 1868 au 14 août suivant), sans arriver à la dissolution complète d'un peu plus d'un centimètre cube de fer de Charcas qui se trouvait dans le tube.

Dans d'autres essais, j'ai abrégé beaucoup le temps de la dissolution par la disposition suivante, qui permet de déterminer dans le liquide de l'éprouvette des courants en sens divers, dont l'effet est de maintenir toujours nette la surface du fer et de renouveler souvent le liquide en contact avec le métal.

L'éprouvette, un peu étranglée à une certaine hauteur, de façon à limiter une sorte de chambre destinée à contenir le gaz dégagé, porte au-dessous de l'étranglement un tube fin qui descend parallèlement à l'éprouvette et s'ouvre sous la surface d'un liquide contenu dans un verre distinct de celui dans lequel plonge l'éprouvette. On comprend qu'en modifiant le niveau de l'un ou de l'autre des deux verres, on détermine un courant de liquide dans un sens ou dans

l'autre ; les gaz ne peuvent jamais être entraînés, grâce à leur situation dans la chambre supérieure.

Une fois recueillis, les gaz sont analysés par les méthodes ordinaires.

Traité de cette façon, un petit échantillon du fer d'Atacama a fourni le quart environ de son volume de gaz. Ce gaz a donné, par le gallate de potasse, la coloration caractéristique de l'oxygène, en même temps qu'il a beaucoup diminué de volume. L'ensemble de ses réactions conduit à penser qu'il consiste en air atmosphérique interposé et très-solidement retenu entre le fer et les cristaux de péridot.

Le fer de Pallas a donné un résultat de même genre, et un fragment du fer de Charcas, pourvu d'un peu de croûte, a donné une très-petite quantité de bulles gazeuses oxygénées.

Il faut remarquer que ces bulles peuvent être considérées à la rigueur comme ne provenant pas du fer, puisque d'après des expériences récentes l'eau distillée elle-même ne serait jamais absolument privée d'air.

Ayant d'ailleurs répété l'expérience avec des fragments bien nets et non crevassés des fers météoriques de Caille, de Charcas et de Toluca, j'ai pu réaliser leur dissolution complète sans en dégager la moindre bulle gazeuse.

Dans un Mémoire capital tout récemment communiqué à l'Académie des Sciences, M. Graham voit, dans les résultats négatifs que je viens d'exposer, une preuve nouvelle de la nature métallique de l'hydrogène : « L'hydrogénium, dit-il, décompose le bichlorure de mercure..... Ce fait explique pourquoi M. Stanislas Meunier ne réussit pas à trouver l'hydrogène occlus par le fer météorique, en dissolvant celui-ci dans une solution de bichlorure de mercure, l'hydrogène étant employé, comme le fer lui-même, à la précipitation du mercure [1]. »

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVIII, p. 3 (18 janvier 1869).

IX. *Fer chromé et protochlorure de fer.*

Je dois, pour terminer, dire un mot de ces deux substances que l'on a signalées dans les fers météoriques, mais qui ne s'y rencontrent que d'une manière exceptionnelle.

L'eau est le meilleur agent de séparation du chlorure ferreux, qu'il est, comme on sait, très-difficile de ne pas transformer en perchlorure.

Quant au fer chromé, il peut être aisément séparé, grâce à son inaltérabilité absolue, dans les acides et à sa forte densité.

Après avoir indiqué les méthodes qui m'ont le mieux réussi pour obtenir à l'état de pureté les principes immédiats des fers météoriques, je dois faire remarquer que plusieurs de ces méthodes permettent de réaliser le *dosage* des principes dont il s'agit, c'est-à-dire de déterminer leurs proportions relatives dans un fer donné. Certes ce dosage ne présente à mes yeux qu'un intérêt très-secondaire, mais dans certains cas il peut néanmoins donner des indications utiles.

J'ai soumis à une *analyse immédiate quantitative* de ce genre le fer météorique, découvert en 1784 à Xiquipilco, (Mexique), et j'y ai trouvé sur 100 parties :

Fer nickelé	96,301
Graphite	1,176
Troïlite	1,482
Schreibersite	1,232
	100,191

Il faut bien remarquer que ces nombres se rapportent exclusivement à l'échantillon analysé, et ne sauraient indiquer la composition de toute la masse. Dans d'autres régions on trouverait de la croûte, peut-être des grains lithoïdes, etc., tandis que certains principes indiqués ci-dessus pourraient faire défaut.

DEUXIÈME PARTIE.

STRUCTURE DES FERS MÉTÉORIQUES.

Les études dont je viens d'indiquer les principaux résultats ont donné quelques notions positives sur le nombre, sur la nature et même sur la proportion relative des principes immédiats dont le mélange constitue les fers météoriques.

Mais, il y a lieu de se demander si ces principes immédiats sont mêlés sans aucun ordre dans les masses météoriques, ou si, au contraire, une loi déterminée préside à leur arrangement. Et plutôt, comme nous savons déjà, d'une manière générale, que cette loi de position existe, il y a lieu de chercher à préciser en quoi elle consiste, et, dans ce but, de soumettre la structure des fers météoriques à une étude spéciale.

Avant tout, je ferai remarquer que l'existence d'un ordre déterminé, présidant à l'arrangement des minéraux constituants, fait des fers météoriques des roches tout à fait à part. Dans les roches terrestres, en effet, nous voyons d'ordinaire les minéraux mêlés pour ainsi dire au hasard; ainsi, dans le basalte, les cristaux de l'une des substances constituantes sont indistinctement en contact avec les cristaux de toutes les autres. Dans les fers météoriques, il est loin d'en être ainsi, et il suffit en général d'une observation superficielle, pour se convaincre de l'existence, dans ces masses, d'une ordonnance générale, suivant laquelle tous les éléments sont distribués.

Le fer de Caille nous en fournit un bel exemple.

Si l'on examine l'échantillon principal, qui pèse, comme on sait, 625 kilogrammes, et qui est exposé dans la galerie de Géologie du Muséum, on constate qu'il est profondé-

ment marqué du sceau de la cristallisation. La grande face plane de cinquante centimètres en tous sens qu'il présente est évidemment un *clivage*, et l'on y voit une nombreuse série de triangles équilatéraux, tous alignés parallèlement entre eux, de manière à former un réseau régulier. Ces triangles témoignent de la structure octaédrique de la masse, fait qui contraste avec la structure cubique habituelle du fer terrestre, et font voir en même temps l'orientation tout à fait uniforme de ses joints. Cette dernière circonstance prouve même que, non-seulement la partie qui offre cette disposition est cristallisée, mais qu'elle représente un fragment d'un cristal unique et de dimensions gigantesques (1). Cet exemple est loin d'être unique parmi les fers météoriques, mais on ne lui trouve rien d'analogue parmi les roches terrestres; on ne saurait trop insister sur ce point, qui fait des masses qui nous occupent une sorte d'intermédiaire entre les minéraux et les roches. Elles ont des premiers les caractères géométriques et des autres la composition complexe.

Pour arriver, comme c'est notre but, à déterminer les relations de position qui existent entre les divers principes immédiats, on suit, à l'exemple de Widmanstætten, la méthode suivante que j'ai décrite précédemment : le bloc de fer à étudier étant scié et la surface plane ainsi produite étant polie, on soumet celle-ci, suivant les cas, à l'action des acides ou à celle de la chaleur agissant concurremment avec l'air. On va voir que j'ai ajouté aux deux agents qui interviennent ainsi, savoir : l'oxygène chaud et les acides, deux autres réactifs : les alcalis caustiques en fusion et les sels métalliques, qui m'ont permis de constater des faits que les premières méthodes ne peuvent indiquer.

---

(1) *Voir* le Mémoire de M. Daubrée. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 633 [25 mars 1867.])

CARACTÈRES DES FIGURES PRODUITES PAR LES DIVERS RÉACTIFS.

Mes recherches n'ont pu porter que sur un petit nombre de fers différents, je me garderai donc bien d'universaliser les résultats que j'ai obtenus. Le plus souvent les masses de Caille et de Charcas ont été le sujet de mes expériences, et c'est d'elles qu'il s'agira dans ce qui suit, toutes les fois que la provenance du fer en expérience ne sera pas indiquée.

I. *Action de la chaleur.*

Si l'on chauffe au contact de l'air une lame polie de fer météorique, on voit, comme je l'ai déjà dit, cette lame prendre *simultanément*, dans ses diverses parties, des colorations variées, identiques à celles que prend *successivement* une lame d'acier poli dont la température s'élève. Ces teintes, bien distinctes les unes des autres, dessinent une sorte de mosaïque dont chaque pièce correspond manifestement à un principe immédiat particulier.

En opérant ainsi sur le fer de Caille ou sur celui de Charcas, on voit de longues lignes fines et jaunâtres dessiner une sorte de réseau sur un fond bleuâtre. Avec le fer d'Oldham, on voit une figure différente où trois nuances apparaissent simultanément. Au contraire, avec le fer du cap de Bonne-Espérance, au moins en petits échantillons, on obtient une teinte uniforme comme avec l'acier.

Il est facile, avec un peu d'habitude, de reconnaître dans ces divers alliages ceux que j'ai décrits précédemment sous les noms de kamacite, de tænite et de plessite, et les relations de coloration peuvent remplacer les essais chimiques pour déceler ces corps dans un fer quelconque. C'est ainsi, par exemple, que je suis arrivé, par l'examen de lames irisées à reconnaître une très-petite quantité de plessite dans le fer de Charcas, et cela dans une position extrêmement intéressante.

Ayant chauffé, avec une lenteur, extrême une lame polie du fer de Charcas, j'ai vu se dessiner la mosaïque colorée dont il vient d'être question ; mais, dans certaines régions, les lames de tænite présentaient la particularité suivante. On voyait çà et là une telle lame se diviser par place, pour se réunir presque immédiatement, de façon à circonscrire un espace à peu près circulaire, dans lequel un *anneau* de plessite entourait un point métallique inoxydé, consistant non en schreibersite, mais en tænite, comme je le montrerai dans le troisième paragraphe du présent Chapitre.

L'intérêt de ce fait ressortira de la lecture du quatrième paragraphe de ce Chapitre, où je traite des *auréoles* auxquelles donnent souvent lieu les sels métalliques sur les lames de fer météorique.

Je dirai enfin un mot d'une circonstance très-nettement visible sur les figures irisées, et que les autres réactifs dont il s'agira tout à l'heure font du reste très-bien apparaître aussi. Je veux parler du contournement et de l'étirement des fers nickelés le long des fissures naturelles dont les fers sont habituellement traversés. En examinant ces parties avec attention, on y constate l'existence de tous les alliages qui ont été amincis, mais qui ne se confondent pas et qui conservent même l'ordre qu'ils affectent dans les autres parties de la masse.

II. *Action des acides.*

Plusieurs fois déjà j'ai parlé, dans le cours de ce travail, des figures remarquables, dont on doit la connaissance à Widmanstætten, et qui se produisent par l'action des acides sur une lame polie de fer météorique. Ces figures sont, d'une manière générale, identiques à celles que détermine la chaleur ; comme celles-ci, elles apparaissent tout à coup et prennent de plus en plus de netteté à mesure que l'action corrosive se fait sentir plus longtemps. Les parties

qui, sous l'influence de la chaleur, prennent simultanément des nuances diverses sont ici caractérisées par un *grain* particulier.

Cependant, il ne faut pas considérer les deux méthodes comme faisant double emploi.

Les figures irisées, en effet, permettent de reconnaître dans tous les cas, d'après la méthode qualitative que j'ai décrite plus haut, la nature de chacun des alliages météoriques, quelle que soit la forme qu'il affecte, et cela d'après sa nuance. Les acides ne pourraient rien indiquer de pareil, car il faut remarquer que le grain, rendu sensible par ces réactifs, est dû à des causes simplement physiques et peut varier, par exemple, suivant la plus ou moins grande rapidité de cristallisation des alliages. Au contraire, l'irisation est due entièrement à une action chimique; elle est indépendante d'une foule de circonstances, qui peuvent évidemment modifier certaines au moins des propriétés physiques. Et c'est, par exemple, pour avoir donné le pas à ces dernières sur les autres, que M. de Reichenbach est arrivé à des définitions si vagues des alliages dont il a tenté l'étude.

L'emploi des acides présente aussi un très-grand intérêt en ce qu'il permet de convertir les plaques polies de fers météoriques en véritables clichés propres à l'impression. On voit de toutes parts, et entre autres dans le beau livre de Schreibers [1], des exemples de pareilles autographies. Je dois à l'obligeance de M. le docteur Otto Buchner plusieurs épreuves tirées de même par impression directe, et que le savant de Giessen a obtenues par un procédé particulier, qui se recommande à la fois par sa simplicité et par la beauté de ses résultats.

Toutefois, relativement aux études que j'ai entreprises,

---

[1] *Beytrage zur Geschichte und Kenntniss meteorischer Stein-und Metall massen*, etc. *Von Carl von Schreibers*, Wien, 1820.

les acides ont l'inconvénient d'être beaucoup trop énergiques, même à leur plus grand état de dilution, ce qui empêche de saisir des phases, à supposer qu'il en existe, dans la formation des figures. De plus, ces réactifs ne suffisent pas pour indiquer la nature de tous les principes qui concourent à la production de ces figures.

Cette dernière considération m'a conduit à remplacer les acides par les alcalis caustiques en fusion, et la remarque précédente m'a inspiré l'idée de tenter le développement des figures à l'aide de sels métalliques.

III. *Action des alcalis fondus.*

La principale raison qui m'a conduit à plonger dans la potasse fondue et à l'y laisser séjourner une lame polie de fer météorique, a été de voir quel est le rôle de la schreibersite dans la formation des figures de Widmanstætten.

La plupart des personnes qui se sont occupées des fers météoriques admettent que les longues lignes inattaquées que l'acide fait apparaître sont de la schreibersite. Moi-même, je m'exprimais l'année dernière à ce sujet de la manière suivante [1] : « Ces dessins portent dans la science, en l'honneur du savant qui les a découverts, le nom de *figures de Widmanstætten*. Ils sont dus à une double cause, savoir : la cristallisation de la masse et l'existence dans celle-ci de lamelles régulièrement orientées, d'une matière insoluble dans les acides... Cette substance insoluble constitue un phosphure double de fer et de nickel, contenant toujours une certaine proportion de magnésium. On lui a donné le nom de *schreibersite*, etc. »

Mais, comment expliquer dans cette manière de voir, que le fer de Caille, par exemple, qu'on peut citer comme l'un des plus remarquables au point de vue de la netteté

---

[1] *Étude descriptive, théorique et expérimentale sur les Météorites*, p. 35 (1867).

des figures, n'ait pas donné trace de phosphore à M. Rivot, qui en a analysé, avec le soin qu'on connaît à cet éminent chimiste, deux échantillons différents ([1])?

Or, les notions que nous avons acquises plus haut, relativement aux propriétés de la schreibersite, nous donnent le moyen de décider la question. En effet, j'ai montré que la schreibersite est complétement décomposée par les alcalis caustiques en fusion, tandis que les divers fers nickelés résistent à ces réactifs; si donc les longues baguettes sont formées de phosphure, elles doivent être attaquées et apparaître en creux, tandis qu'elles resteront sensiblement intactes si elles sont constituées par un alliage de fer et de nickel.

L'expérience montre que les baguettes en question sont inattaquables dans la potasse fondue qui, grâce à ses propriétés oxydantes, dessine sur la lame en expérience une figure identique à celle que produisent les acides. L'analyse directe de ces baguettes, analyse dont j'ai donné plus haut les résultats, a montré qu'elles sont formées de tænite Fe^6Ni.

Par l'action de la potasse, de petits grains de troïlite sont devenus visibles, qu'on ne voyait pas d'abord; et on a vu dans les baguettes de tænite, de petits points attaqués, sans doute formés de schreibersite.

La conclusion à tirer de là est que ce phosphure est, en général, bien moins abondant dans les fers qu'on ne serait disposé à le croire à première vue, et il y a lieu d'insister sur le peu d'importance qui en résulte, quant au rôle de la schreibersite, dans la formation des figures. On sait que les belles expériences de M. Daubrée ([2]) ont montré qu'on n'arrive à produire artificiellement des figures analogues à celles des fers météoriques, qu'autant que le fer nickélifère

---

([1]) *Annales des Mines*, 4e série, t. V, p. 161.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXII, p. 369 (19 février 1866).

est additionné de phosphures. Mais comme on ne voit pas que la schreibersite se dispose d'une manière bien régulière, au point de vue graphique, dans la masse métallique, il se pourrait que le phosphure exerçât une sorte d'*action de présence* sur le fer qui l'environne

IV. *Action des sels métalliques.*

Dans un travail auquel j'ai eu l'honneur d'être associé, M. Daubrée a fait connaître de la manière suivante une méthode qui décèle dans les fers météoriques des particularités nouvelles ([1]).

Une lame polie de fer météorique, plongée dans un acide, peut être considérée comme formant un couple voltaïque. Le contact des substances métalliques, inégalement attaquables et en relation entre elles, développera un courant dirigé dans le liquide, du métal attaquable au métal inattaquable, et dans la masse de fer, du métal inattaquable au métal attaquable. C'est par une cause semblable que les plaques de blindage qui proviennent de fer corroyé forment une multitude de couples en raison de l'hétérogénéité des parties. Dans la disposition ordinaire de l'expérience de Widmanstætten, l'existence de ce courant a simplement pour effet de hâter la dissolution du métal attaquable, mais sans que cette influence soit manifeste aux yeux. Le résultat est tout différent si le liquide, simplement acide, est remplacé par la dissolution d'un métal précipitable. Le sulfate de cuivre en solution chaude a paru d'abord particulièrement convenable à cause de la couleur du cuivre qui tranche sur celle du fer et rend sensibles les moindres dépôts. A peine une plaque polie est-elle plongée dans la solution, que le réseau formé par les lamelles de tænite apparaît en rouge de cuivre sur le fond encore blanc. Un instant après, autour

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIV (2 avril 1867).

de chaque lamelle cuivrée, il se forme un petit anneau ou plutôt une *auréole* de cuivre limitée nettement du côté externe. Enfin, à peine ces auréoles sont-elles dessinées, qu'un dépôt instantané de cuivre couvre tous les points de la surface qui, jusqu'alors, étaient restés à nu.

L'ordre de succession de ces divers dépôts, localisés d'une manière à la fois si régulière et si constante, tient, comme je m'en suis assuré par la suite, à l'existence de diverses substances métalliques en contact. On peut en avoir une idée première en se débarrassant, par un lavage à l'ammoniaque, du cuivre déposé. Le fer présente alors une surface intéressante à étudier, et essentiellement différente des figures de Widmanstætten. On y voit d'abord la tænite sous forme de très-longues lamelles parallèles que l'on distingue au vif éclat qu'elles ont conservé. Il est même à remarquer, au moins en ce qui concerne le fer de Charcas, que les figures ainsi produites sont incomparablement plus nettes que celles qu'on rend visibles au moyen du procédé ordinaire par la simple action de l'acide. Dans l'alignement de la plupart des baguettes de tænite reparaît l'auréole déjà signalée et qui se montre alors comme un métal plus blanc (plessite) que le reste de la masse, et plus profondément attaqué. Quant à la masse générale, ou kamacite, elle a pris un grain fin qui lui donne une teinte grisâtre.

Depuis la publication du travail dont il vient d'être question, j'ai soumis ce sujet à une étude nouvelle, qui m'a fourni ce résultat intéressant, que les auréoles constituent comme le premier temps des figures de Widmanstætten.

On sait, et c'est un fait très-remarquable, que dans la formation de ces figures par la méthode ordinaire, dès qu'elles se dessinent elles sont complètes; quels que soient d'ailleurs l'état de faiblesse de l'acide employé et le peu de temps de son action : elles ne peuvent rien gagner par l'emploi d'un acide plus fort, ou par une plus longue durée de l'expérience, si ce n'est de la netteté.

Or, la production successive des auréoles et des lignes droites me parut indiquer la possibilité, à l'aide de solutions métalliques, de suivre le développement des figures. Pour cela je cherchai, avant tout, à remplacer la solution cuivreuse par un liquide plus commode. En effet, outre les perturbations apportées dans la précipitation par la passivité de beaucoup de fers, ce qui rend nécessaire de chauffer le sulfate, le lavage du cuivre est extrêmement long et entraîne l'emploi de corps d'un maniement pénible, tels que l'ammoniaque ou la potasse.

Ces considérations tournèrent mon attention vers les chlorures, et je ne tardai pas à m'arrêter au sublimé corrosif, qui m'avait déjà rendu plusieurs services dans le cours de mes recherches.

Quand on plonge une lame polie du fer de Charcas, par exemple, dans une dissolution aqueuse, froide et peu concentrée de bichlorure de mercure, on observe presque instantanément la production des auréoles indiquées plus haut. En lavant l'échantillon, on reconnaît que ces auréoles sont dessinées en creux et correspondent par conséquent à un métal plus attaquable que le reste de la masse dans les conditions de l'expérience. Elles sont formées de plessite, comme je l'ai reconnu par les irisations décrites dans un paragraphe précédent, et apparaissent avant l'attaque de la kamacite, cependant un peu plus solubles, sans doute à cause de leur situation entre deux amas de tænite, ce qui doit développer des courants électriques intenses. Ces figures, consistant exclusivement en petites auréoles placées sans ordre apparent, correspondent donc à la période d'attaque de la plessite et constituent le premier temps de la formation des figures complètes.

Si la dissolution mercurique est concentrée, on voit aux auréoles s'ajouter des baguettes qui dessinent des alignements dont l'analogie avec les figures de Widmanstætten est très-nette. C'est le second temps du développement

des figures : il correspond à la période d'attaque de la kamacite.

Enfin, en employant une dissolution saturée et chaude de mercure, le fer de Charcas donne les plus belles figures qu'il soit possible de voir ; et ce résultat est d'autant plus remarquable que le fer dont il s'agit ne donne par les acides que des figures bien inférieures à celles de beaucoup d'autres masses de même origine. C'est le troisième et dernier temps de la production des figures : il répond à l'attaque de la tænite, qui prend alors le même grain que la plessite, ce qui rend celle-ci indiscernable.

Les mêmes résultats m'ont été donnés par les fers de Caille, San-Francisco del Mezquital (Mexique), Seclasgen (Prusse), Zacatecas (Mexique), Union County (Georgie), Tuczon et Sarepta (Russie), traités par une goutte de bichlorure de mercure. Toujours, sur la surface d'un centimètre carré environ que j'ai étudiée, j'ai vu la succession dont il vient d'être question, et presque toujours le résultat final a été plus net que par l'emploi d'un acide.

Ces premiers faits m'ont engagé à voir si des substances analogues au bichlorure de mercure, telles que le chlorure d'or et le chlorure de platine, ne donneraient pas lieu à des phénomènes du même genre. J'ai reconnu qu'ils ont une action différente.

Une goutte de chlorure d'or en solution froide et concentrée, placée sur la surface polie du fer de Zacatecas, ou encore sur celle des fers de Caille et de Charcas, a donné lieu immédiatement à un dépôt d'or très-peu adhérent, sans dégagement sensible de gaz. L'or enlevé, j'ai reconnu la formation d'admirables figures de Widmanstætten, mais il a été impossible d'observer les phases successives qui ont été signalées tout à l'heure. Je dois recommander tout particulièrement l'emploi du chlorure d'or toutes les fois qu'on veut savoir instantanément quelle figure donnera une lame polie d'un fer météorique donné.

Un effet analogue a été produit par le chlorure de platine sur le fer de Zacatecas ; un dépôt très-adhérent de platine, avec dégagement de gaz, accompagne la production de figures complètes, dont je n'ai pas pu suivre le développement.

Comme appendice, je citerai ici, mais seulement pour mémoire, les essais que j'ai faits sur le fer de Seelasgen, avec beaucoup d'autres sels et particulièrement avec la solution de chlorure d'argent dans l'ammoniaque, avec l'acétate de plomb, avec le sulfhydrate d'ammoniaque, etc., qui n'ont donné lieu à aucune attaque. Il en a été ainsi pour le même fer, avec les dissolutions de nitrate de protoxyde de mercure et de nitrate d'argent.

RÉSUMÉ.

Il ressort de l'étude d'un assez grand nombre de figures obtenues par les divers moyens indiqués dans les quatre paragraphes précédents, que les principes immédiats des fers météoriques occupent les uns vis-à-vis des autres des situations parfaitement fixes.

Ainsi, pour ne citer que quelques exemples de la régularité dont il s'agit, lorsque les trois fers nickelés principaux sont réunis dans une même masse, jamais la plessite n'est en contact avec la kamacite. Elle en est séparée par la tænite, dont la composition n'est cependant pas un terme moyen entre celles des deux autres substances.

Il en est de même de la schreibersite, qui paraît localisée dans les lamelles de tænite ou enveloppée de tænite, et qui peut aussi se trouver en contact direct avec le graphite.

La troïlite n'est pas non plus en contact avec la kamacite. Elle paraît même être toujours séparée de la tænite par une couche plus ou moins épaisse de graphite, laquelle s'est montrée dans plusieurs cas enveloppée de schreibersite. Je n'ai pas vu de schreibersite en contact avec la troïlite. Quand le graphite enveloppant le sulfure est épais,

comme il arrive pour le fer de Caille, où il atteint parfois un centimètre d'épaisseur, il est formé de couches parallèles régulières. On retrouve du graphite en lamelles dans l'intérieur des rognons de troïlite.

Les grains lithoïdes sont souvent engagés dans la troïlite, et j'ai souvent retrouvé le sulfure en couche très-mince entre les grains de péridot et le métal enveloppant. Il paraît d'ailleurs que la kamacite n'est jamais en contact direct avec les silicates.

Je borne ici ces exemples, dont le nombre augmentera certainement par de nouvelles études.

APPLICATION DE CES ÉTUDES A LA CLASSIFICATION DES FERS MÉTÉORIQUES.

Plusieurs systèmes, très-analogues au fond, ont été proposés pour classer les fers météoriques : tous reposent en définitive sur la considération de l'état plus ou moins parfait de cristallisation de ces corps. La classification obtenue ainsi ne peut être que tout à fait artificielle et analogue à celle qu'on obtiendrait en classant les roches exclusivement d'après leur structure. Evidemment il faut, comme on le fait généralement pour les roches, classer les fers météoriques d'après leur composition minéralogique : les études qui précèdent me permettent d'indiquer dès à présent les grandes divisions auxquelles conduit cette méthode beaucoup plus naturelle que la précédente.

Comme on l'a vu, les fers météoriques se distinguent aisément les uns des autres d'après la nature et le nombre des alliages qu'ils renferment, et l'on arrive à reconnaître leur composition au moyen de l'irisation pratiquée en présence d'une lame d'acier dont la nuance sert de point de repère.

En appliquant cette méthode, j'ai d'abord reconnu, comme on l'a vu précédemment, que de très-nombreux

fers sont caractérisés par l'association de la kamacite avec la tænite; telles sont les masses de Caille et de Charcas.

D'autres fers, tels que celui de Jewell Hill, se sont montrés formés de tænite et de plessite.

Quelques-uns, dont le principal est celui de Campbell County, contiennent exclusivement de la tænite et un métal sans nickel, très-analogue à l'acier, et que j'ai décrit ci-dessus sous le nom de campbellite.

Certaines masses contiennent à la fois la kamacite, la tænite et la plessite, et prennent par conséquent trois nuances simultanées quand on les chauffe ; de ce nombre est le fer de Burlington.

Par contre, d'autres masses sont caractérisées par la prépondérance d'un seul des alliages qui viennent d'être cités. Tel est, entre autres, le fer de Tazewell dont on doit une excellente étude à M. Lawrence Smith (1), et qui présente le caractère important d'être l'un des premiers termes de passage entre les holosidères proprement dits et les syssidères. Ce fer paraît entièrement formé de tænite. En effet, il est bien homogène, ainsi qu'en témoigne l'impossibilité de développer des figures à sa surface par l'action de la chaleur qui y fait simplement apparaître de petites rhabdites et, en faisant abstraction de quelques autres éléments très-secondaires, il renferme :

Fer.....	83,02
Nickel.....	14,62
	97,64

c'est-à-dire des quantités très-voisines de celles que réclame la formule Fe^6Ni, adoptée pour la tænite.

De même, le fer trouvé au Cap de Bonne-Espérance et qui a été étudié par Von Holger (2), paraît, lui aussi, formé surtout de tænite qui s'y présente en larges bandes qu'on

(1) *Tenth Annual Report of the Smithsonian Institution*, p. 153.
(2) *Baumgartner Zeitschrift*, t. VIII, 283.

ne distingue guère les unes des autres que par la différence de finesse de leur grain. De petits échantillons polis prennent par le chauffage une teinte uniforme, comme le fait une lame d'acier.

A côté des fers riches en tænite s'en placent d'autres caractérisés par la prédominance de la kamacite : tel est le fer de Zacatecas étudié par Muller ([1]), et celui de Lion River (Afrique australe), analysé par M. Shepard ([2]). On y trouve un peu de tænite et même un peu de plessite ; mais la kamacite est l'élément essentiel. Il en est de même pour les fers de Bohumilitz, de Lockport, de Nelson, de Schwetz, etc.

Enfin, il ne faut pas oublier, comme fer homogène, la curieuse masse d'Octibbeha, si remarquable par la proportion exceptionnellement considérable de nickel que M. Taylor y a signalée ([3]).

En résumé, la classification ou plutôt le projet de classification minéralogique que je propose pour les fers météoriques, est indiqué dans le tableau synoptique que voici :

HOLOSIDÈRES.	Formés d'*un alliage* sinon exclusif, au moins très-prépondérant et.....	1. Ayant la composition de l'*octibbehite* $FeNi^2$....	OCTIBBEHA.
		2. Ayant la composition de la *tænite* Fe^6Ni.....	TAZEWELL.
		3. Ayant la composition de la *kamacite* $Fe^{14}Ni$....	NELSON.
	Formés de *deux alliages* nettement visibles qui sont :	4. *Tænite* et *kamacite*	CAILLE.
		5. *Tænite* et *plessite*.....	JEWEL HILL.
		6. *Tænite* et *campbellite*...	CAMPBELL COUNTY.
	Formés de *trois alliages* qui sont :	7. *Tænite, kamacite* et *plessite*	BURLINGTON.

De nouvelles études augmenteront très-probablement le nombre de ces divisions et feront connaître entre elles des intermédiaires.

([1]) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. XI, p. 286.
([2]) *Silliman's American Journal*, 2e série, t. XV, p. 1.
([3]) *Silliman's American Journal*, 2e série, t. XXIV, p. 293.

CONCLUSIONS.

Je crois pouvoir, en toute assurance, tirer des études qui précèdent les cinq conclusions principales suivantes :

1° Les fers météoriques résultent de l'association en proportions variables d'un nombre peu considérable de minéraux différents.

2° Ces minéraux, auxquels convient la dénomination de *principes immédiats des fers météoriques*, sont caractérisés par des propriétés physiques et chimiques qui permettent de les isoler les uns des autres à l'état de pureté.

3° La plupart de ces principes ont une composition fixe qui peut être exprimée par une formule chimique simple.

4° Ces principes ne sont pas mêlés au hasard dans les masses qu'ils constituent ; on observe des lois fixes relativement à leurs relations de position.

5° Enfin, l'analyse immédiate des fers météoriques paraît seule capable de donner les éléments d'une classification acceptable de ces corps.

POMPE A PISTON LIBRE ;

PAR M. LE MARQUIS DE MONTRICHARD,

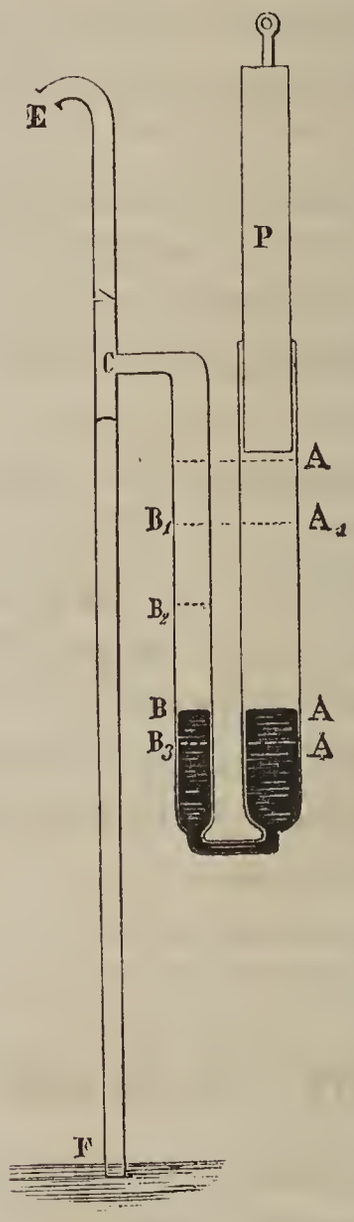
Sous-Inspecteur des Forêts à Gray.

Cette pompe, que nous présentons ici sous les auspices de M. Dumas, semble appelée à rendre d'importants services dans les laboratoires et les manipulations de produits chimiques.

Elle se compose d'un tube recourbé en U (*fig.* 1), renfermant une certaine quantité de mercure; d'un piston plein P, fonctionnant librement dans la principale bran-

che A du tube en U, dont il ne joint pas les parois; d'un tuyau de conduite FE, muni de soupapes, dont l'intervalle communique avec l'autre branche B du tube en U.

Fig. 1.



Le piston P est alternativement immergé dans le mercure, puis émergé.

L'immersion déplace un certain volume de mercure et détermine, dans les deux branches du tube en U, une élévation des niveaux du mercure, qui redescendent pendant l'émersion suivante du piston. Il en résulte un mouvement alternatif du mercure en B, qui produit un effet de pompe entre les soupapes et la surface B du mercure.

Lorsque ce mouvement rencontre des résistances, que nous désignerons en hauteur d'eau par M dans le sens de l'aspiration et N dans le sens de la foulée, le mercure s'élève à des hauteurs inégales dans les deux branches du tube en U. Si, par exemple, pendant la foulée, le niveau du mercure dans la branche libre atteint A_2, il n'arrive qu'à la hauteur B_1 dans l'autre branche, la colonne de mercure $A_1 A_2$ faisant équilibre à la colonne d'eau $B_1 E$; si ensuite, le piston étant entièrement retiré du mercure, le niveau descend en A_3 dans la branche libre, il ne descend qu'à la hauteur B_2 dans l'autre branche, la colonne de mercure $B_2 B_3$ faisant équilibre à la colonne d'eau $F B_2$. De sorte que, si l'on désigne par m, n les différences de niveau du mercure correspondantes aux hauteurs d'eau M, N, on a (*fig.* 1 et 3)

$$m = \frac{M}{D}, \quad n = \frac{N}{D},$$

D étant la densité du mercure.

Si l'on appelle k l'espace vertical parcouru par le niveau du mercure en B, b la section du tube B dans la hauteur k, h l'espace vertical parcouru par le niveau du mercure en A, et H l'élévation totale des eaux, a la section de la branche A, et a' celle du piston, on a

$$h = m + n + k,$$

$$h = \frac{H}{D} + k\,\frac{D-1}{D}.$$

Le débit par coup de piston est bk.

La poussée maximum s du mercure sur le piston pendant l'immersion est

$$s = a'\,(q + h)\,D.$$

L'effort nécessaire pour vaincre cette poussée, en déduisant le poids p du piston, est

$$s - p = a'\,(q + h)\,D - p.$$

Le volume de mercure v nécessaire à la manœuvre de la pompe est

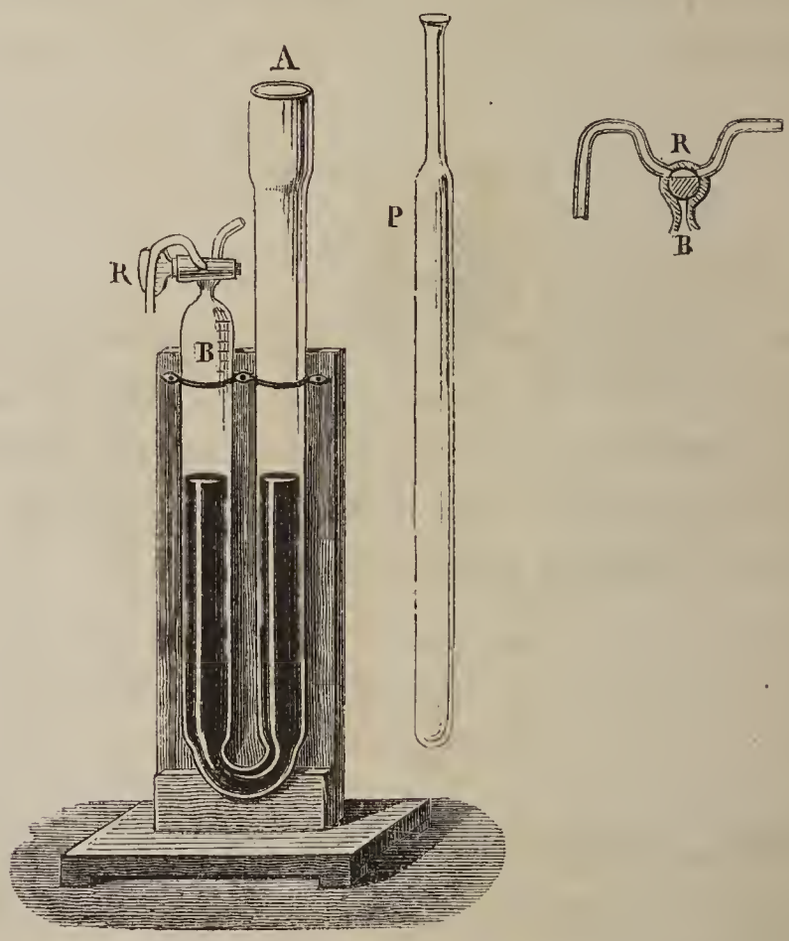
$$v = (a - a')(h + q) + bk + w,$$

w désignant le volume de mercure compris dans le tube de communication des deux branches, jusqu'au niveau B_2.

Cette pompe jouit de propriétés particulières qui la rendent précieuse dans un grand nombre d'applications spéciales.

Les frottements du piston sont faibles et réduits à un frottement de solide contre liquide. Les fuites sont impossibles par le piston. L'entretien et les chances de dérangement sont à peu près nuls.

Fig. 2.

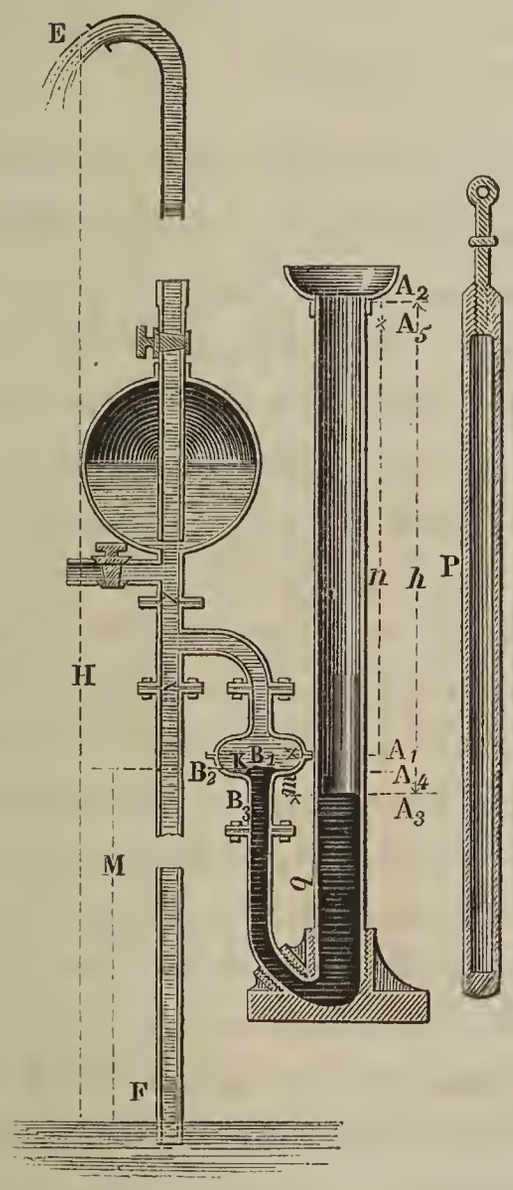


Les soupapes peuvent être placées de telle manière qu'elles soient baignées par le mercure. Il ne reste donc plus d'espace nuisible. Par conséquent, si l'on calcule les dimensions de la pompe de manière à obtenir une aspiration m égale à la hauteur barométrique, on peut obtenir

une raréfaction indéfinie des gaz, et si l'on fait monter le mercure jusque dans le récipient à raréfaction, on peut y produire même le vide barométrique.

Si l'on remplace les soupapes par un robinet à trois branches (*fig.* 2), on obtient une pipette, qui, placée à l'entrée des tubes à analyse, permet d'y injecter ou d'en retirer les gaz ou les liquides, et de les jauger dans leur passage dans l'appareil. Il suffit pour cela que le réservoir B de

Fig. 3.



cette pompe soit fait en verre et gradué d'avance. Les matières mesurées et mises en circulation dans cet appareil ne sont exposées à aucun mélange, et ne subissent d'autre contact que celui du verre et du mercure.

On peut obtenir, avec la pompe à piston libre, les plus hautes pressions, en donnant à n des dimensions proportionnées aux hauteurs d'eau demandées ; mais on peut aussi lui faire produire des pressions limitées. Il suffit, en effet, d'évaser la branche A (*fig.* 3), un peu au-dessous de la limite demandée, de manière que le mercure, se répandant sur une section élargie à partir de cette hauteur, ne s'élève plus que d'une quantité limitée n', pour qu'il devienne impossible au moteur, quelque rapide que soit son mouvement, quelque lent que soit l'écoulement par l'orifice F, de dépasser la pression

$$n + n' + k.$$

En combinant cet effet avec celui de récipients à air comprimé, on obtient une pompe à pression limitée, dans laquelle les fluides ne subissent plus que des pulsations très-faibles renfermées dans des limites données. La *fig.* 3 représente une pompe construite sur ce principe. Elle donne $\frac{1}{2}$ litre par coup de piston, et peut être employée, soit à élever l'eau, soit à la refouler, sous des pressions variables de $9^m,50$ à $10^m,50$ de hauteur d'eau au-dessus du niveau B_2.

Elle peut donc remplacer, dans l'injection des bois par le procédé Boucherie, les appareils à colonnes d'eau employés pour cette opération, et elle permet de substituer une machine de petite dimension, d'un transport facile et d'un prix peu élevé, à l'outillage volumineux et cher qu'exige le système des colonnes d'eau. (*Voir* à ce sujet la *Revue Forestière* du 10 novembre 1868.)

Lorsqu'on veut mettre en mouvement des liquides corrosifs, il suffit de revêtir les tubes parcourus par ces liquides de caoutchouc, d'émail, d'aluminium ou de toute autre substance inattaquable par ces substances et par le mercure. On peut même isoler celui-ci au moyen d'un diaphragme membraneux hémisphérique fixé par ses bords dans les brides de l'assemblage du récipient B. Cette dis-

position a été adoptée dans la pompe destinée à l'injection des bois par le sulfate de cuivre, représentée *fig.* 3. Toutes les parties de cette pompe situées au-dessous du diaphragme B et exposées au contact du mercure sont en fer ou en fonte; toutes les parties supérieures baignées par le sulfate de cuivre sont en cuivre. Ce diaphragme pourra être utilisé aussi dans les pompes destinées aux usages domestiques, si l'on craint que le mercure n'ait une influence insalubre sur les eaux destinées à l'alimentation.

SUR LES PROPRIÉTÉS PYRO-ÉLECTRIQUES DES CRISTAUX BONS CONDUCTEURS DE L'ÉLECTRICITÉ;

PAR M. C. FRIEDEL.

M. Marbach, dans une communication adressée à l'Académie des Sciences en 1857 [1], a signalé un fait remarquable, qu'il a observé sur les cristaux de pyrite cubique et de cobalt gris. Il a reconnu qu'il existe, parmi ces cristaux, deux variétés jouissant de propriétés thermo-électriques opposées; de telle sorte que l'on peut former, avec deux fragments de pyrite convenablement choisis, un couple thermo-électrique ayant un pouvoir électromoteur plus grand qu'un couple bismuth-antimoine, la variété négative étant plus négative que le bismuth, la variété positive plus positive que l'antimoine.

1. Le point de départ du présent travail a été l'espoir de trouver une relation entre ces propriétés électriques et la forme cristalline de la pyrite. J'ai répété, sur un grand nombre de cristaux, les expériences de M. Marbach, et cela surtout en employant le procédé le plus simple, qui

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 707.

consiste à toucher les faces des cristaux avec deux fils de cuivre ou de platine dont l'un est chaud et l'autre froid, et qui sont en communication avec un galvanomètre à fil court. Dans ce cas, les deux variétés de pyrite donnent des courants de sens contraire. Je ne suis parvenu à distinguer sur les cristaux des deux variétés aucune différence cristallographique proprement dite. Toutefois, en examinant les beaux cubes que fournissent les mines de Traverselle (Piémont), on remarque à leur surface certaines parties irrégulières, finement striées, tandis que le reste de la surface est lisse ou au moins marqué de stries beaucoup plus espacées. Les plages striées rappellent à l'esprit celles qu'on observe sur certains cristaux de quartz, et font penser à des macles composées de cristaux droits et gauches, comme l'examen optique permet de les reconnaître dans le quartz. Si l'on fait scier les cristaux à la hauteur des parties striées, on voit souvent que les bords de ces dernières sont en rapport avec des fentes qui s'étendent dans l'intérieur du cristal et qui paraissent limiter des macles irrégulières.

En soumettant de pareils cristaux à l'épreuve thermoélectrique, j'ai constaté, ainsi que l'avait indiqué M. Marbach, que les deux variétés de signe thermométrique opposé se rencontrent sur un même cristal. J'ai reconnu de plus que les plages finement striées sont toujours d'un signe électrique opposé à celui des parties brillantes qui les environnent, sans toutefois qu'il y ait liaison entre le sens de la déviation et l'état de la surface. Le seul fait constant est l'opposition de signe entre les parties striées et les parties lisses. Sur le cristal (*fig.* 1) de Traverselle, par exemple, la partie striée A mise en contact avec deux fils de platine, l'un chaud, l'autre froid, donne, avec le galvanomètre que j'ai employé, une déviation de l'aiguille du côté du fil chauffé; cette déviation montre que le courant va du fil froid au fil chaud en passant par le galvanomètre. Les parties brillantes B donnent une déviation du côté du fil

froid, c'est-à-dire un courant allant du fil chaud au fil froid à travers le galvanomètre.

Ici la limite des parties striée et lisse est très-nette et régulière; souvent elle l'est beaucoup moins, comme sur la *fig.* 2, qui représente un autre cristal de la même localité. Sur cet échantillon, la partie striée A donne des déviations du côté du fil froid, et la partie lisse, du côté du fil

Fig. 1.

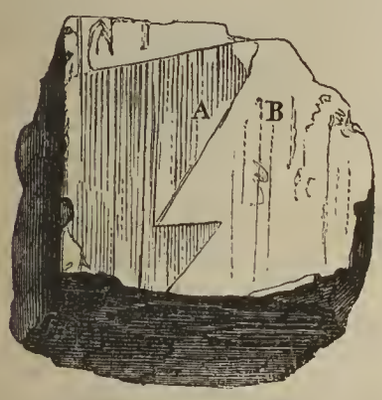
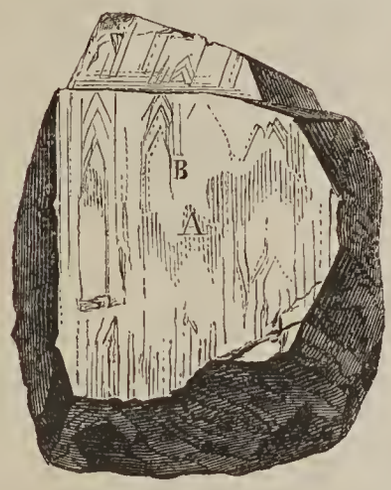


Fig. 2.



chaud. Quand les parties striées sont peu étendues, comme dans ce dernier cas, on obtient quelquefois des déviations contradictoires, la masse sous-jacente intervenant à son tour après la surface, et souvent très-rapidement.

Ce fait, joint à l'hémiédrie des cristaux de pyrite, pourrait conduire à supposer que l'existence des deux variétés thermoélectriques est liée à celle des cristaux hémièdres de droite et hémièdres de gauche, superposables et, partant, cristallographiquement identiques quand ils sont séparés, mais se traduisant néanmoins dans leurs macles par une différence d'éclat.

2. Un point qu'il importe de remarquer, c'est que sans trouver de formes nouvelles sur la pyrite, et étant donné simplement le cube, avec les modifications produites par les divers dodécaèdres pentagonaux et par les hémihexoctaèdres à faces parallèles, il aurait été possible de rencontrer des cristaux non superposables. Il aurait suffi pour cela qu'un même hémihexoctaèdre à faces parallèles fût

combiné successivement avec un dodécaèdre pentagonal de droite et avec un dodécaèdre pentagonal de gauche.

Pour plus de simplicité, remplaçons le dodécaèdre pentagonal par le cube strié qu'Haüy a appelé *triglyphe;* la direction des stries nous indique celle des arêtes du dodécaèdre pentagonal parallèles aux faces du cube, et partant la position de ce dodécaèdre. Si nous modifions les angles de deux cubes striés par les trois faces d'un hémihexoctaèdre à faces parallèles, et cela en ayant soin de faire porter sur les deux cubes les faces du même hémihexoctaèdre, celui de droite ou celui de gauche, et de supposer les cubes striés l'un parallèlement aux arêtes du dodécaèdre pentagonal de droite et l'autre parallèlement au dodécaèdre pentagonal de gauche, nous aurons les deux solides *fig.* 3 et 4.

Fig. 3.

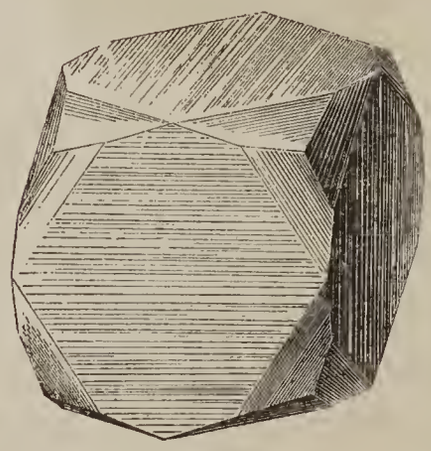
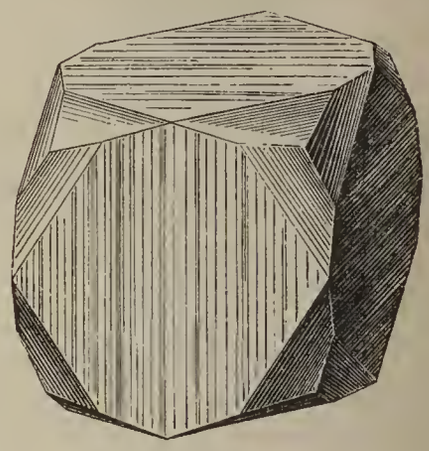


Fig. 4.



L'inspection seule de ces figures montre qu'elles ne sont pas superposables, et de quelle manière que nous retournions les cristaux, nous ne pourrons superposer les cubes (en tenant compte de la direction des stries), qu'en plaçant les hémihexoctaèdres dans une position telle, qu'ils ne se superposeront plus, et réciproquement. Il y a là quelque chose d'analogue à ce que M. Marbach a fait connaître pour les cristaux de chlorate de soude qui, formés de la combinaison d'un même dodécaèdre pentagonal, tantôt avec un tétraèdre de droite, tantôt avec un tétraèdre de gauche, tout en résultant de la combinaison de formes superposables,

ne sont eux-mêmes plus superposables (*fig.* 5 et 6); mais dans le cas qui nous occupe, on voit que non-seulement ces combinaisons de formes ne sont pas superposables, mais que même elles ne sont pas symétriques l'une de l'autre.

Fig. 5.

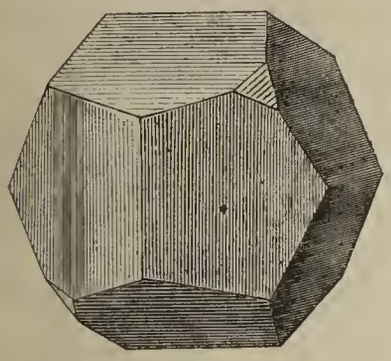
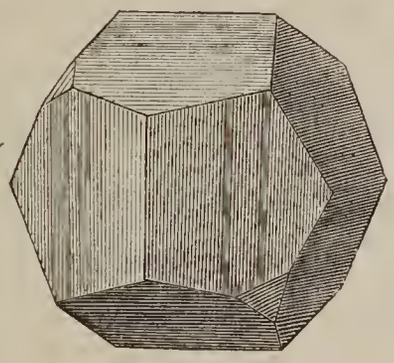


Fig. 6.



J'ai cherché des combinaisons analogues aux précédentes sur un grand nombre de cristaux de pyrite, sans jamais en rencontrer, de sorte que j'ai été forcé de conclure que les dodécaèdres pentagonaux de droite marchent toujours avec les hémihexoctaèdres de droite, et les dodécaèdres de gauche avec les hémihexoctaèdres de gauche, auquel cas les combinaisons des solides de droite sont superposables avec celles des solides de gauche, et ne peuvent en être distinguées.

3. Mais l'examen de la forme cristalline de la pyrite pouvait conduire à d'autres recherches. En effet, si l'on considère les deux extrémités d'une grande diagonale du

Fig. 7.

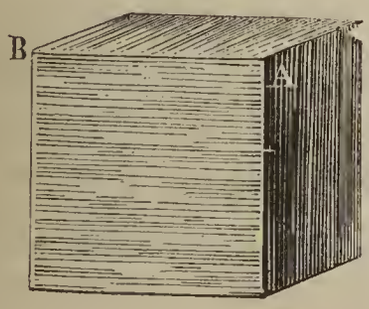
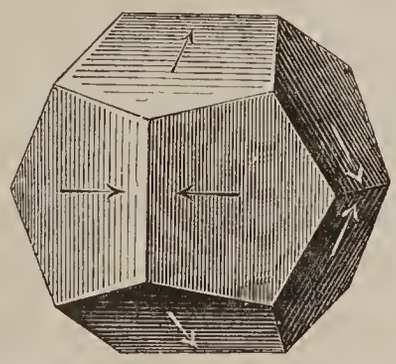


Fig. 8.



cube strié (*fig.* 7), on voit que ces deux extrémités ne sont pas superposables; l'extrémité de la grande diagonale op-

posée à A est superposable à B, mais non pas à A, si l'on tient compte de la direction des stries. Il en est de même évidemment des deux angles trièdres opposés du dodécaèdre pentagonal et de l'hémihexoctaèdre.

Supposons en effet, pour rendre cette différence sensible, qu'on dessine sur les faces d'un dodécaèdre pentagonal (*fig.* 8), de petites flèches perpendiculaires aux arêtes qui sont parallèles aux faces du cube et ayant leur pointe dirigée vers les arêtes. Si pour faire le tour de l'angle trièdre qui correspond à l'angle A du cube, on suit la direction des flèches, on tournera de gauche à droite ; pour tourner autour de l'angle correspondant à l'angle B du cube, on tournerait au contraire de droite à gauche. Pour faire le tour de l'angle A′ opposé à l'angle A, il faudrait tourner également de droite à gauche, en restant bien entendu à l'extérieur du cristal. L'angle A′ n'est pas superposable à l'angle A ; il en diffère, non pas comme l'un des angles opposés de la boracite diffère de l'autre qui porte une facette n'existant pas sur le premier, mais seulement par la disposition inverse des facettes ; celle-ci est telle, que les deux extrémités ne peuvent pas se superposer : elles sont donc cristallographiquement distinctes. Nous dirons tout de suite qu'il en est de même pour certains axes dans tous les cristaux hémièdres à faces parallèles, ainsi qu'on peut facilement s'en convaincre en examinant la disposition des faces dans la schéelite, par exemple, pour le type quadratique, et dans l'apatite pour le type hexagonal (*fig.* 10, p. 91).

Il était intéressant de se demander si cette différence cristallographique des deux extrémités d'un axe ne serait pas accompagnée d'une propriété physique particulière, et si l'on ne retrouverait pas là les phénomènes pyro-électriques qui sont connus dans les substances présentant l'hémiédrie à faces inclinées.

La pyrite étant un corps bon conducteur de l'électricité, si elle était pyro-électrique, il était probable qu'elle donne-

rait lieu, non aux phénomènes de l'électricité statique, mais à ceux de l'électricité dynamique.

4. Pour étudier ces phénomènes, j'ai construit une pince formée de deux fils de platine isolés et permettant de saisir les cristaux et de les soumettre à des alternatives de température croissante et décroissante, tout en les laissant en communication avec un galvanomètre (*fig.* 9).

Fig. 9.

Deux fils de platine d'une longueur de 30 centimètres environ, et d'un diamètre assez fort pour pouvoir soutenir des cristaux ayant presque 1 centimètre de côté, ont été soudés dans deux tubes de verre qui ont eux-mêmes été fixés sur les branches d'une petite pince à ressort en bois. Les extrémités libres des fils de platine plongeant dans deux petits tubes remplis de mercure, dans lesquels viennent aussi se rendre les fils du galvanomètre, il suffit de placer le cristal entre les branches de la pince et de le chauffer ou de le refroidir pour observer des courants électriques mis en évidence par des déviations énergiques de l'aiguille du galvanomètre.

Toutefois, j'ai bientôt reconnu qu'il y avait à éliminer de nombreuses causes d'erreur avant de pouvoir déduire aucune conséquence des déviations observées.

Ayant employé d'abord, comme moyen de chauffage des cristaux, une petite étuve à air, formée d'un vase en cuivre épais, dans lequel venait plonger l'extrémité de la pince portant le cristal, de manière que ce dernier restât suspendu au milieu de l'étuve, j'ai reconnu que les résultats étaient extrêmement variables : les moindres différences dans la

position du cristal produisaient une opposition dans le sens du courant observé. Il est d'ailleurs facile d'apercevoir la cause de ces variations : l'enceinte qui entourait le cristal étant inégalement chauffée en ses divers points, le cristal lui-même, et spécialement ses points de contact avec les fils de platine, s'échauffent inégalement; cela suffit pour donner lieu à des courants thermo-électriques dont le sens se renverse si le point de contact qui était le plus chaud devient le plus froid.

On ne réussit pas beaucoup mieux en plongeant le cristal dans un bain de liquide chaud.

Il faut, pour avoir des résultats constants, employer une petite étuve à eau, dans la porte de laquelle est percée une ouverture qui permet d'y engager la pince avec le cristal. Ce dernier se trouve ainsi placé au milieu de l'étuve et soumis à un échauffement suffisamment régulier.

5. Mais ce n'est pas tout : il est nécessaire que les contacts entre le cristal et les deux fils de platine soient aussi égaux que possible, et pour cela le meilleur moyen est de réduire ces contacts à un point, en terminant les fils de platine par des petites boucles égales. On comprend encore aisément cette influence des contacts, puisque leur inégalité doit être accompagnée d'une inégalité dans l'échauffement et, par suite, de la formation d'un couple thermo-électrique.

Cette influence du contact et celle possible de la position du cristal dans l'étuve obligent à ne considérer comme bonnes que les observations qui auront été faites en plaçant le cristal successivement dans les deux positions inverses, et en général de répéter les observations un grand nombre de fois. C'est ce qui a été fait dans tout le cours de ce travail.

6. Il est encore une dernière cause d'erreur dont on ne s'est aperçu qu'après un grand nombre d'expériences : c'est

celle de la forme du cristal. Ayant obtenu des déviations parfaitement régulières du galvanomètre avec certains cristaux tétraédriques, en serrant les cristaux dans la pince de façon qu'un fil s'appuyât sur la base et l'autre sur le sommet opposé du tétraèdre, je me suis demandé si la forme de ces cristaux ne pourrait pas avoir une influence sur la production des courants.

Pour m'en assurer, j'ai fait faire de petits tétraèdres en métal (fer et cuivre). Les tétraèdres ont été longuement recuits; d'ailleurs, leur forme même était déjà en quelque sorte une garantie contre un écrouissage détruisant l'homogénéité du métal, puisqu'il était possible de répéter sur chaque tétraèdre les expériences dans quatre directions différentes. Les ayant serrés dans la pince à bout de platine, et les ayant portés dans l'étuve, j'ai observé des déviations du galvanomètre et reconnu qu'avec l'un comme avec l'autre l'aiguille indique un courant allant du platine au fer, par exemple, au sommet du tétraèdre, et du fer au platine à la base quand on chauffe, et en sens inverse, c'est-à-dire du platine au fer à la base, et du fer au platine au sommet, quand on le laisse refroidir. Ces courants sont ceux que donnerait un couple thermo-électrique fer-platine (ou un couple cuivre-platine), dont la soudure correspondant au sommet du tétraèdre serait plus chauffée que l'autre dans le cas de l'échauffement, et plus refroidie dans le cas du refroidissement.

Ceci nous indique immédiatement la cause du phénomène. En raison de sa forme, le tétraèdre s'échauffe plus rapidement par ses sommets que par ses bases; il en résulte que les points de contact sont inégalement chauffés, et qu'il se constitue un couple thermo-électrique, qui donne un courant proportionnel à la différence des températures. Ce courant durera aussi longtemps que la température du tétraèdre ne sera pas sensiblement celle de l'enceinte. Il se renversera lorsqu'on laissera refroidir le tétraèdre, le som-

met qui s'échauffait le plus rapidement devenant dans ce cas celui qui se refroidit le plus vite.

Cette interprétation est d'accord avec l'expérience de M. Gaugain, qui a réussi à produire des courants thermo-électriques en chauffant un cône de bismuth placé entre des cônes de cuivre [1].

Un tétraèdre fait avec du cuivre panaché (Phillipsite), minéral du type cubique, qui est, par rapport au platine, de même signe thermo-électrique que le fer et le cuivre, a donné des résultats analogues et encore plus marqués.

Il est clair que l'influence de la forme du cristal sera éliminée si celle-ci est tout à fait symétrique par rapport à la ligne qui passe par les points de contact avec les extrémités de la pince. Cette condition n'est pas très-facile à réaliser, même avec des cristaux de forme convenable, à cause des déplacements difficiles à éviter de ces derniers dans la pince. Mais on atteindra le même but en remplaçant le cristal par une plaque à faces parallèles, dont l'épaisseur est faible par rapport aux dimensions des faces.

7. Lorsqu'on opère avec toutes les précautions qui viennent d'être énumérées sur des cristaux de pyrite ou sur des plaques de la même substance, on observe immédiatement des déviations du galvanomètre, lorsque le cristal est chauffé, et des déviations de sens contraire lorsqu'on le laisse refroidir.

C'est bien là le caractère des phénomènes pyro-électriques, que cette inversion distingue des phénomènes thermo-électriques ordinaires. Néanmoins, quand on cherche une régularité dans la disposition des axes électriques, on ne réussit pas à en découvrir. Si la pyrite pouvait être, en raison de sa forme hémiédrique, rapprochée de la boracite, au point de vue de la pyro-électricité, elle devrait avoir, comme cette dernière substance, quatre axes électriques pa-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 52.

rallèles aux grandes diagonales du cube, et disposés de telle façon que les quatre pôles de même nom fussent situés à un sommet du cube et aux extrémités opposées des diagonales des faces adjacentes. Rien de pareil n'a pu être reconnu.

8. L'existence des deux variétés de pyrite de caractère thermo-électrique opposé devait, en présence de ce résultat négatif, conduire aux deux questions suivantes : La coexistence de ces deux variétés sur un même cristal ou sur une même plaque peut-elle troubler le phénomène pyro-électrique s'il existe? — Peut-elle rendre compte à elle seule, et sans qu'il y ait en même temps pyro-électricité, des phénomènes qui ont été observés?

La réponse à ces deux questions pouvait être donnée par une même expérience, qui a été faite. J'ai pris un petit barreau d'antimoine et un barreau de bismuth pareils à ceux qui servent à construire les piles thermo-électriques, et en les superposant je les ai serrés dans la pince, de telle façon que l'antimoine fût en contact avec l'un des fils de platine et le bismuth avec l'autre. En introduisant la pince dans l'étuve, j'ai vu se produire une déviation assez forte, mais passagère, de l'aiguille dans un sens, suivie d'une déviation plus forte et prolongée en sens contraire, avec diminution régulière de la déviation jusqu'aux environs du zéro. Le refroidissement a produit un effet exactement opposé : déviation très-passagère du côté où avait eu lieu, par l'échauffement, la déviation persistante, puis déviation prolongée et successivement décroissante dans le sens opposé. Le phénomène s'est toujours reproduit de la même manière et en donnant des courants d'une intensité très-grande.

Analysons maintenant l'expérience. Le système introduit dans l'étuve est formé de trois couples contigus : platine-antimoine, antimoine-bismuth et bismuth-platine. Dans le couple platine-antimoine, le courant marche du platine à l'antimoine en passant par le point de contact chauffé ; dans le couple bismuth-platine, le courant va du bismuth au pla-

tine à travers le point de contact; mais les deux couples étant disposés en sens contraire, les deux courants doivent s'ajouter. Le couple antimoine-bismuth, au contraire, donnera un courant allant du bismuth à l'antimoine à travers la surface du contact, c'est-à-dire dirigé en sens contraire du premier. Or l'expérience nous montre que la déviation passagère a lieu dans le sens qui correspond aux deux couples platine-antimoine et platine-bismuth. La déviation prolongée, au contraire, a lieu dans le sens correspondant au courant du couple antimoine-bismuth. Cela étant, on peut s'expliquer ces deux déviations inverses successives, en faisant attention que les deux couples bismuth-platine et antimoine-platine ont une surface très-restreinte et par conséquent auront pris la température de l'étuve beaucoup plus rapidement que le couple bismuth-antimoine. Mais bientôt la température de celui-ci, élevant sa force électromotrice, l'emporte et produit un courant inverse du précédent, et qui dure jusqu'à ce que le système entier ait pris la température de l'étuve.

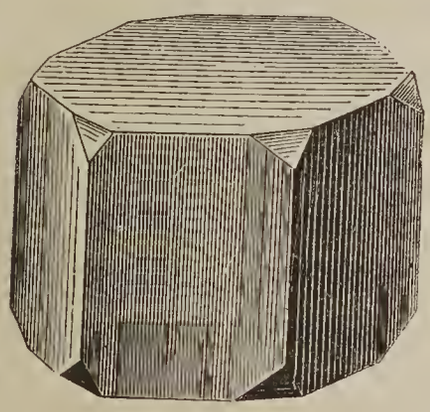
Dans tout ceci, il n'y a qu'une chose qui puisse arrêter, c'est la prédominance à un moment donné du courant dû à l'élément bismuth-antimoine. En effet, il est généralement admis que le pouvoir électromoteur d'un couple formé des métaux A et B est la différence des pouvoirs électromoteurs des couples formés par chacun des deux métaux A et B, avec un troisième métal C. Mais nous ferons observer qu'il peut bien en être ainsi pour des couples dont les soudures ou les points de contact sont maintenus à des températures constantes, sans que la même relation puisse s'affirmer dans le cas de températures variables. Ce dernier cas, qui est celui de mes expériences, n'est pas celui où l'on s'est placé généralement dans les études thermo-électriques.

9. Quoi qu'il en soit, l'expérience a répondu que l'on peut, avec des couples thermo-électriques portés dans une

étuve, simuler exactement les phénomènes pyro-électriques. Et comme il est fort difficile de trouver des cristaux de pyrite homogènes, comme on ne peut jamais être sûr que ceux qui ne donnent à la surface aucun indice de l'existence simultanée des deux variétés positive et négative ne renferment pas à l'intérieur une macle cachée, il devenait à peu près impossible de conclure à l'existence ou à la non-existence de la pyro-électricité dans la pyrite.

10. Toutefois, nous avons déjà fait remarquer plus haut que ce qui est vrai pour les diagonales du cube de pyrite est vrai pour les axes des cristaux d'apatite, de schéelite, etc. Les extrémités opposées de ces axes, quoique portant le même nombre de faces, portent ces faces disposées de telle façon qu'elles ne sont pas superposables. Un cristal d'apatite (*fig.* 10) qu'on se figurera coupé par le milieu per-

Fig. 10.



pendiculairement à son axe, donnera deux moitiés symétriques, mais non superposables. Il était naturel de demander à l'apatite, qu'il est facile de se procurer en beaux cristaux, la réponse qu'on ne pouvait obtenir de la pyrite. Mais, quelques soins que j'aie mis dans mes expériences, faites cette fois, puisqu'il s'agit d'un cristal mauvais conducteur, avec l'électroscope, je n'ai pu trouver aucun indice d'électricité développée par l'échauffement ni par le refroidissement. M. Gaugain, ayant bien voulu me prêter le concours de sa longue expérience et de son habileté bien connue, est arrivé au même résultat négatif.

11. Il ne paraît donc pas, et ceci est d'accord avec les faits anciennement connus, que l'hémiédrie à faces parallèles soit accompagnée par les phénomènes pyro-électriques. Une remarque vient corroborer la conclusion tirée de l'absence de la pyro-électricité dans l'apatite : c'est que, s'il suffisait que les deux extrémités d'un axe cristallographique fussent non superposables, pour que cette ligne fût en même temps un axe de pyro-électricité, tous les cristaux homoèdres des types clinorhombique et anorthique devraient être pyro-électriques. En effet, la perpendiculaire au plan de symétrie, dans le type clinorhombique (ou la diagonale horizontale de la base) a ses deux extrémités non superperposables. Dans le type anorthique, toute direction est dans le même cas. Or, bien que dans ce dernier type on connaisse plusieurs substances jouissant des propriétés pyro-électriques, dans le type clinorhombique au moins, un grand nombre de corps, et des plus étudiés (orthose, amphibole, pyroxène, etc.), n'ont pas fourni le moindre indice de phénomènes pyro-électriques.

12. Nous croyons pouvoir conclure de cet ensemble de faits, que les phénomènes aperçus sur la pyrite sont purement thermo-électriques et dus à la présence simultanée des variétés positive et négative.

13. Après avoir ainsi cherché la pyro-électricité sur des corps bons conducteurs, mais présentant l'hémiédrie à faces parallèles, il restait à étudier au même point de vue quelques substances présentant l'hémiédrie à faces inclinées. C'est ce que j'ai fait d'abord pour la panabase (cuivre gris). Cette substance cristallise, comme on sait, en tétraèdres réguliers, et devait donc fournir, avec le galvanomètre, des phénomènes analogues à ceux que donne la boracite à l'électroscope.

La panabase conduisant l'électricité beaucoup moins bien que la pyrite, le galvanomètre à fil court, qui avait servi à toutes les expériences précédentes, a dû être remplacé

par un galvanomètre à long fil. J'ai eu à ma disposition, grâce à la bienveillance de M. Gavarret, un excellent galvanomètre de 20 000 tours appartenant à l'École de Médecine et construit par M. Ruhmkorff. A l'aide de cet instrument, j'ai pu reconnaître que la panabase est bien pyro-électrique, que les axes d'électricité sont parallèles aux diagonales du cube, c'est-à-dire vont des bases aux sommets du tétraèdre, et que, lorsque les cristaux sont chauffés entre deux fils de platine, le courant marche du sommet du tétraèdre vers la base dans le cristal, ou, si l'on aime mieux, que le courant va du platine au cuivre gris, à travers le point de contact correspondant au sommet du tétraèdre, et du cuivre gris au platine, à travers le point de contact correspondant à la base pendant l'échauffement du cristal. Je ne parle ici de sommet et de base que pour indiquer la direction du courant par rapport à la forme cristalline; toutes les expériences ont été faites, bien entendu, sur des plaques à faces parallèles. Les diverses plaques, prises dans plusieurs cristaux de Tenez, d'Alais, de Kapnik, etc., ont toujours donné des courants de même sens. D'ailleurs, en soumettant le cuivre gris à l'expérience de M. Marbach, je n'ai pu rencontrer d'échantillons de signe thermo-électrique opposé. Je ferai remarquer que le sens du courant électrique est le même que celui qui serait donné par un tétraèdre de fer ou de cuivre, et que le cuivre gris est, par rapport au platine, de même signe que ces deux métaux.

14. La chalcopyrite a donné des résultats analogues; seulement, pour cette substance, la difficulté de trouver des cristaux non maclés de dimensions suffisantes est encore beaucoup plus grande que pour la panabase. On sait que la chalcopyrite cristallise dans le type quadratique, et le plus souvent en tétraèdres. D'après cette forme, les axes électriques doivent être des lignes voisines de celles qui joignent les sommets du tétraèdre avec les milieux des bases. Il ne peut être question de les déterminer rigoureusement,

mais on a pu constater sur un petit octaèdre l'opposition de sens des courants obtenus en plaçant un des fils de platine d'abord sur une face de l'octaèdre, puis successivement sur les trois faces contiguës et l'autre fil sur les faces opposées.

On a obtenu des résultats beaucoup plus nets en employant des plaques taillées parallèlement aux bases des tétraèdres ou à peu près. La déviation de l'aiguille a toujours indiqué un courant allant de la base au sommet dans le cristal pendant l'échauffement.

Il importe de remarquer que la chalcopyrite est, par rapport au platine, de signe thermo-électrique opposé au cuivre gris. Il est impossible de ne pas rapprocher cette opposition de signe de l'opposition de sens des courants que l'on obtient en échauffant des plaques de cuivre gris et de cuivre pyriteux.

Le cuivre gris, qui est analogue au fer et au cuivre par son signe thermo-électrique, relatif au platine, donne des déviations de même sens que des tétraèdres de ces métaux, c'est-à-dire qu'une plaque se comporte comme si elle était formée de petits tétraèdres élémentaires, ainsi que M. Delafosse l'admet pour la boracite. Une conclusion analogue se déduit du sens des courants obtenus avec le cuivre pyriteux, qui étant par rapport au platine de même sens que le bismuth, se comporte comme ferait un tétraèdre de bismuth, et comme le fait en vérité, ainsi que je l'ai constaté, un tétraèdre de la variété de pyrite de même signe que le cuivre pyriteux.

15. Les expériences n'ont pas pu être poursuivies plus loin, les cristaux hémiédriques à faces inclinées et bons conducteurs de l'électricité faisant défaut. Telles quelles, il nous semble qu'elles suffisent pour établir une fois de plus la généralité de la loi qui lie la symétrie des cristaux avec leurs propriétés physiques. Les beaux travaux de M. Pasteur ont montré que l'hémiédrie non superposable ou symétrique est accompagnée, en général, de la propriété

de dévier le rayon polarisé. Les observations d'un grand nombre de physiciens, parmi lesquels MM. Riess et Rose sont en première ligne, ont prouvé que l'hémiédrie à faces inclinées accompagne les propriétés pyro-électriques; et c'est ce que confirme, pour les substances conductrices de l'électricité, le présent travail.

Quant aux corps cristallisant dans des formes hémiédriques à faces parallèles, on ne sait encore quelle propriété physique spéciale leur attribuer.

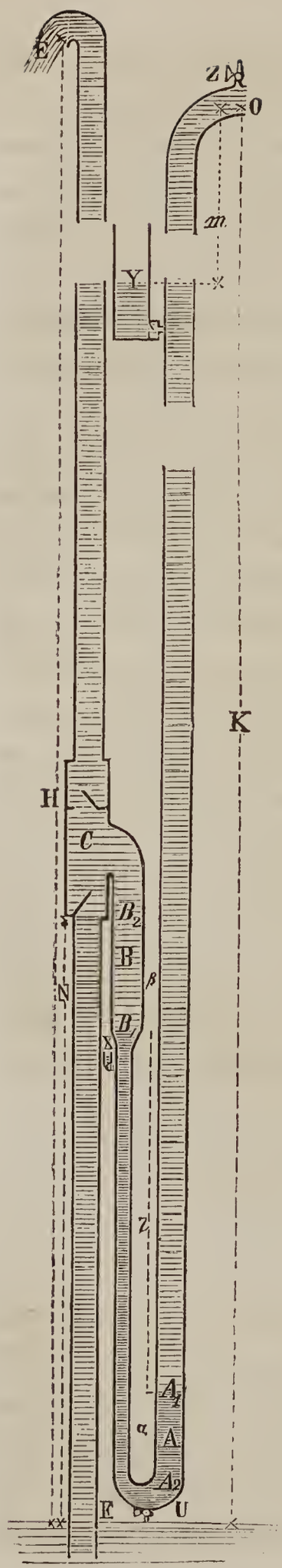
Le seul exemple connu d'une propriété particulière que l'on peut supposer liée à l'hémiédrie à faces parallèles, c'est cette opposition de propriétés thermo-électriques qui a été reconnue dans la pyrite par M. Marbach, et qui, peut-être, rend compte de l'existence de cristaux de droite et de cristaux de gauche. Il serait intéressant pour le cristallographe et pour le physicien de chercher si une opposition pareille ne se rencontrerait pas sur d'autres substances, et de déterminer ainsi, sinon la cause même de l'hémiédrie, au moins un effet simultané de cette cause.

POMPE A PISTON ÉQUILIBRÉ LIQUIDE OU A REFOULEUR MERCURIEL, POUR L'ÉLÉVATION DES EAUX SITUÉES AUX GRANDES PROFONDEURS;

Par M. le Marquis de MONTRICHARD,
Sous-Inspecteur des Forêts à Gray.

Le piston équilibré liquide est spécialement destiné aux grandes profondeurs. Il se compose d'une tige liquide AO renfermée dans l'une des branches A d'un tube en U, dont la courbe et l'autre branche B renferment du mercure servant à équilibrer la tige AO.

On imprime à toute la masse liquide OB un mouvement



oscillatoire par l'action directe de la vapeur sur la surface liquide O recouverte d'une couche grasse, ou à l'aide d'un piston solide agissant au point O et animé par un moteur quelconque.

La branche B communique avec un tuyau pourvu de soupapes, qui s'ouvrent à la direction ascendante et se ferment à la direction inverse.

Lorsque la pompe fonctionne, la machine motrice exerce alternativement sur la colonne d'eau AO une foulée *f* et une aspiration *m*. Pendant la foulée, le mercure descend de A_1 à A_2 dans la branche A, et monte de B_1 à B_2 dans la branche B, en poussant la colonne d'eau BF, dont il s'écoule un volume égal au volume parcouru par le niveau du mercure en B.

Pendant l'aspiration, le niveau du mercure remonte de A_2 à A_1 dans la branche A, et redescend de B_2 à B_1 dans la branche B, et la machine absorbe un volume d'eau égal au volume parcouru par le niveau du mercure en B, si toutefois la hauteur du tuyau d'aspiration ne dépasse pas la hauteur de la colonne d'eau que peut soulever la pression atmosphérique.

Le jeu de la machine est déterminé, avons-nous dit, par une foulée *f* et une aspiration *m*.

L'aspiration est limitée à la pres-

sion atmosphérique, et il est à conseiller de ne pas lui demander, dans la pratique, plus de 6 à 8 mètres de hauteur d'eau; mais la foulée f n'a pas d'autres limites que la puissance des machines motrices.

Si l'on appelle H la hauteur de l'orifice d'écoulement E au-dessus du puisard, K la hauteur du point le plus élevé de la tige liquide au-dessus du niveau du puisard, N la différence de niveau FB_2, α et β la course des niveaux du mercure dans les branches A et B, et r la différence de niveau $A_1 B_1$ ou hauteur du refouleur, les conditions d'équilibre des liquides contenus dans l'appareil sont les suivantes:

Pendant la foulée, lorsque les niveaux du mercure sont en $A_1 B_1$,

$$f = rD - r + H - K;$$

d'où

$$f = r(D - 1) + H - K.$$

Lorsque les niveaux du mercure sont en $A_2 B_2$,

$$f = H - N + (r + \alpha + \beta) D - (K - N + r + \alpha + \beta);$$

d'où

$$f = (r + \alpha + \beta)(D - 1) + H - K.$$

Pendant l'aspiration m, lorsque les niveaux du mercure sont en $A_1 B_1$,

$$rD - N = K - N + r - m;$$

d'où

$$r = \frac{K - m}{D - 1}.$$

Pour arriver aux niveaux $A_2 B_2$ pendant la foulée, il est nécessaire d'adopter la dernière valeur de f. Cette valeur nous donne, au commencement du mouvement, un excédant de force représenté par

$$(\alpha + \beta)(D - 1),$$

qui sert à vaincre l'inertie des liquides et leurs frotte-

ments, et à les mettre en mouvement. La valeur moyenne de cette force impulsive est

$$\frac{1}{2}(\alpha + \beta)(D - 1).$$

Le même excédant de force se produit pendant l'aspiration et détermine le retour des liquides du refouleur à leur position primitive.

Il n'y a, d'ailleurs, dépense de travail pour vaincre l'inertie des masses liquides composant la tige, qu'au début de la manœuvre du refouleur. On peut s'en rendre compte en considérant le mouvement de cette tige lorsqu'elle est libre à ses deux extrémités et qu'on lui imprime, par une pression momentanée, un mouvement oscillatoire autour de ses niveaux d'équilibre. Ce mouvement, une fois produit, peut être entretenu indéfiniment, sans autre dépense de travail que celle qui correspond aux frottements des liquides. Or, sur une tige liquide fonctionnant entre une force motrice appliquée à l'une de ses extrémités et une force résistante appliquée à l'autre extrémité, la pesanteur produit son effet alternatif comme sur une tige liquide oscillant librement sous la seule influence de la pesanteur. Il s'établit seulement une composition d'effets entre la pesanteur, la puissance et la résistance. Il en résulte que la manœuvre du refouleur, après le premier coup de piston, n'exige plus, quelle que soit sa masse, d'autre dépense de travail que celle qui correspond aux frottements.

Le mouvement est d'autant plus rapide que la hauteur $(\alpha + \beta)$ est plus grande.

Les frottements des liquides n'entraînent qu'une perte de travail très-faible lorsque les tuyaux auront un diamètre suffisant. Ceux de l'eau peuvent être évalués d'avance en charge d'eau. Ceux du mercure, que l'état actuel des expériences faites sur ce liquide ne permet pas encore d'évaluer

exactement, sont en tous cas plus faibles que les frottements de la tige liquide à laquelle il fait contre-poids, de sorte qu'on peut déjà leur assigner comme valeur maximum celle des frottements de cette tige liquide.

Le dosage de l'appareil, c'est-à-dire l'introduction des quantités d'eau et de mercure nécessaires à sa manœuvre, se fait à l'aide de quelques robinets X, Y, Z, U.

Les deux derniers sont placés l'un au point le plus élevé de l'appareil pour en expulser l'air, l'autre au point le plus bas pour le vider en cas de besoin.

Les deux autres sont placés sous des entonnoirs destinés à l'introduction des liquides. Leur position est commandée par les conditions suivantes.

Le piston étant au point le plus élevé de sa course, la hauteur d'eau YO doit être équivalente à l'aspiration m. La hauteur d'eau FB_1 doit faire équilibre à la hauteur de mercure XB^1; d'où il suit que, lorsque la machine fonctionne régulièrement, on peut, pendant que le piston est au sommet de sa course, ouvrir les robinets X, Y, par lesquels il n'y a écoulement des liquides que si les conditions d'équilibre que nous venons d'indiquer n'existent pas. Cet écoulement opére le dosage de l'appareil. On peut encore, au lieu d'un robinet, placer au point Y une soupape d'admission pour que les fuites dues à l'imperfection de la construction soient comblées au fur et à mesure de leur production par le réservoir d'eau placé au-dessus de cette soupape. Il est nécessaire de donner à la branche B une capacité suffisante pour renfermer à un moment donné tout le mercure du refouleur, parce que, avant que la machine soit amorcée, la foulée ne rencontrant pas la résistance de la colonne d'eau BE, le mercure mis en mouvement dépasse les niveaux A_2 B_2 et passe souvent tout entier dans la branche B, par laquelle s'échappe alors une partie de l'eau de la tige liquide.

On peut encore introduire le mercure depuis le haut de

l'appareil, par l'orifice Y. Il faut alors en calculer le volume d'avance et avoir la précaution de remplir l'appareil d'eau avant d'y introduire le mercure, pour qu'il ne tombe pas avec une vitesse destructive pour la machine.

Un refouleur simple, tel que celui que nous venons de décrire, ne pourra élever l'eau qu'à des profondeurs limitées. En effet, on ne devra pas chercher à aspirer l'eau dans le refouleur sur une hauteur de plus de 8 mètres. Le point le plus élevé de la branche B devra donc être à une hauteur de moins de 8 mètres au-dessus du niveau du puisard. Or, généralement, le refouleur ne devra pas plonger dans les eaux du puisard. La branche B devra donc avoir moins de 8 mètres de hauteur, d'où

$$r + \alpha + \beta < 8;$$

ce qui donne pour r environ 7 mètres.

Or

$$r = \frac{K - m}{D - 1}$$

d'où

$$K = r(D - 1) + m = 88,13 + 8,$$

$$K = 96,13.$$

On n'arrivera donc guère qu'à des profondeurs de 90 mètres avec un refouleur mercuriel simple.

Mais si un seul refouleur, dans ces grandes profondeurs, est insuffisant, deux refouleurs mercuriels se transmettant les pressions l'un à l'autre permettront d'arriver aux plus grandes profondeurs accessibles aux moyens mécaniques actuels.

Supposons, par exemple, qu'on propose d'élever l'eau, d'un seul jet, d'une profondeur de 200 mètres, et qu'on ne dispose même que d'une pompe foulante.

Dans ce cas

$$r = \frac{K - m}{D - 1} = \frac{200}{12,59}.$$

$$r = 15^{m},88.$$

On construira alors dans les régions inférieures du puits un premier refouleur AB de petite dimension, dans lequel on fera

$$r = 4^m, \text{ par exemple.}$$

Ce refouleur supportera une tige AO, qui arrivera à une hauteur de $4^m \times 12,59 = 50^m,36$ au-dessus du niveau F du puisard. Sous le point O, on placera un second refouleur A′B′, dans lequel on fera

$$r' = 15,88 - 4^m = 11^m,88,$$

et ce second refouleur permettra d'atteindre la hauteur FO de 200 mètres demandée.

En donnant à ce second refouleur de plus grandes dimensions, on pourrait arriver à plus de 500 mètres de hauteur.

Nous ferons remarquer qu'aucune des parties du refouleur n'est astreinte à une forme déterminée. On peut éloigner ou rapprocher les uns des autres ses différents organes, les accoler les uns aux autres et les renfermer dans un cylindre, dont ils formeront des divisions longitudinales soit concentriques, soit juxtaposées. On pourra donc renfermer tout le refouleur dans un seul tuyau divisé en sections, formant l'une la tige liquide, l'autre la conduite d'eau, et une troisième dans les bas étages formant la branche refoulante. Cet appareil, ainsi construit, pourra être introduit dans les trous de sonde, d'où l'eau ne jaillit pas spontanément, et il ira la chercher aux plus grandes profondeurs.

Le refouleur peut donc être utilisé, non-seulement dans toutes les exploitations souterraines qui exigent la construction de puits, telles que les houillères, mines, etc., mais encore dans tous les sondages d'où l'eau ne jaillit pas spontanément, dans la recherche et l'exploitation des eaux chaudes, salines ou minérales quelconques. Lorsque ces eaux seront susceptibles d'attaquer le mercure, on isolera

celui-ci par un diaphragme, placé comme celui de la pompe mercurielle, ou par une couche d'un liquide de densité intermédiaire entre celle du mercure et celle des eaux pompées. L'emploi du diaphragme exigera seulement quelques précautions avant l'amorçage de la pompe, pour éviter le passage des eaux de la tige A dans la branche B.

Le refouleur peut être mis en mouvement soit par un piston libre, soit par un piston ordinaire.

Lorsqu'on emploiera comme moteur un piston ordinaire, on lui donnera une vitesse graduellement accélérée, puis ralentie, pour éviter les chocs que pourraient produire les changements de direction brusques des masses liquides mises en mouvement. Cet effet pourra être produit par l'emploi d'une manivelle, dans la transmission du mouvement au piston.

Les avantages du refouleur, dans toutes les élévations d'eau de grandes profondeurs, peuvent se réumer ainsi :

Le mécanisme principal, pompe mercurielle ou autre, est extérieur. Le mécanisme intérieur est d'une grande simplicité; il n'exige aucun entretien et ne paraît sujet à aucun dérangement. Les tuyaux fixes, remplaçant les tiges rigides et mobiles des autres systèmes, n'occupent qu'une place modeste contre les parois des puits, qui restent libres. Le prix des matériaux est peu élevé. Le mercure ne coûte plus aujourd'hui que 5 fr. 10 c. le kilogramme à Paris, et 3 francs aux mines. Il n'est exposé, d'ailleurs, à aucun déchet, et peut toujours être facilement recouvré. La construction est facile. Les résistances passives sont très-faibles, et par conséquent le rendement très-élevé.

Enfin, on ne peut assigner d'autre limite à la durée de la machine que la destruction des tuyaux par les influences extérieures.

DES NITRILES DES ACIDES GRAS;

PAR M. ARM. GAUTIER.

On a jusqu'ici donné le nom de *nitriles* à une classe de composés azotés, qui diffèrent des sels d'ammoniaque par perte de deux molécules d'eau.

La découverte de ces corps remonte en réalité à celle de l'acide cyanhydrique, véritable nitrile, comme nous le verrons, et par son mode de génération au moyen du formiate d'ammoniaque et par toutes ses propriétés. Ce corps, qui paraît avoir été connu dès longtemps, a été en réalité découvert par Scheele, en 1780 (1). Il fut ensuite étudié par Berthollet, qui prouva qu'il ne contient pas d'oxygène (2), ainsi que par Proust et Itner (3); mais c'est Gay-Lussac qui, en 1811, l'obtint le premier anhydre, donna sa composition et en fit connaître les propriétés (4).

En 1834, Pelouze, en distillant le cyanure de potassium avec le sulfovinate de potasse, découvrit le cyanure d'éthyle et la méthode qui servit à obtenir ses homologues (5). Il avait déjà observé, en 1821, que le formiate d'ammonium chauffé à 200 degrés se transforme en eau et acide cyanhydrique (6), et Fehling, en 1844, sans reconnaître l'importance de son observation, en distillant le benzoate

(1) SCHEELE, *Opuscula*, t. II, p. 148. — Macquer, en 1752, avait obtenu le cyanure de potassium en faisant bouillir le bleu de prusse avec la potasse (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, 1792).

(2) BERTHOLLET, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, Paris, 1787, p. 148. — *Annales de Chimie*, t. I, p. 30.

(3) PROUST, *Annales de Chimie*, t. LX, p. 185 et 225. — ITNER, *Beiträge zur Geschichte der Blausaure*, 1809.

(4) GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie*, t. LXXVII, p. 128, et t. XCV, p. 136.

(5) PELOUZE, *Journal de Pharmacie*, t. XX, p. 399.

(6) PELOUZE, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLVIII, p. 399.

d'ammoniaque obtint le benzonitrile par déshydratation ([1]). Ces trois derniers faits, restés jusque-là sans liaison, acquirent en 1847, par les travaux de M. Dumas, une importance de premier ordre. Généralisant ses observations sur la distillation de l'oxalate d'ammoniaque, cet illustre chimiste prouva ([2]) que, par leur déshydratation, les sels ammoniacaux donnent naissance à deux classes de corps : les *amides*, qui en dérivent par perte de 1 molécule (2 équivalents) d'eau, et les *nitriles*, qui en dérivent par perte de 2 molécules d'eau. Après avoir ainsi défini et généralisé la production de ces deux classes de composés, il démontra avec MM. Malagutti et F. Leblanc, que ces derniers sont identiques avec les éthers cyanhydriques produits par la méthode de Pelouze.

Telle est l'origine de la découverte des nitriles : ils furent ensuite le sujet de nombreux travaux. MM. Dumas, Malagutti et Leblanc prouvèrent que, par leur hydratation, ils régénèrent les sels ammoniacaux primitifs et qu'ils donnent par l'action de la potasse l'acide gras, supérieur de 1 atome de carbone au nombre des atomes de cet élément existant dans le radical alcoolique qui entre dans leur constitution. A la suite, MM. Frankland et Kolbe ([3]), cherchant à obtenir les radicaux alcooliques à l'état de liberté, découvrirent, en traitant les cyanures alcooliques par le potassium, le premier des polymères de ces corps, la cyanéthine $(C^3H^5Az)^3$, et Cloëz ([4]) trouva la cyaméthine $(C^2H^3Az)^3$. De nombreux chimistes développèrent l'histoire des nitriles. Je citerai Frohle, Henke, Hesse, qui décrivirent quelques combinaisons doubles ; H. Kopp, qui

---

([1]) Fehling, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 91.

([2]) Dumas, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXV, p. 383. — Dumas, Malagutti et Leblanc, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXV, p. 442, 473 et 657.

([3]) Frankland et Kolbe, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 269 et 288.

([4]) Cloëz, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 27.

en étudia les propriétés physiques; Balard, Frankland et Kolbe, Brazier et Gouleth, enfin Wurtz, qui s'occupèrent du cyanure d'amyle; Erlenmeyer, du cyanure de propyle; Morkownikoff de celui d'isopropyle; Otto, qui chercha les produits de l'action du chlore sur ces corps; Buckton et W. Hofmann, qui les soumirent à l'action de l'acide sulfurique fumant et obtinrent des acides conjugués; Engler, qui les combina au brome; enfin, en 1862, Mendius [1], qui les transforma en amines par addition de H^2.

Dans la série de l'allyle, Lieke [2], en 1859, et ensuite Claus [3], en 1854, avaient obtenu chacun un cyanure d'allyle différent sans reconnaître l'importance de ce fait. (*Voir* deuxième Partie, page 203.)

Nous n'avons pas à parler ici des nitriles aromatiques.

De ces nombreux travaux était résulté un ensemble étendu de connaissances, qui avaient laissé subsister cette notion primitive que les nitriles sont les cyanures des radicaux alcooliques, les *éthers cyanhydriques*, et l'on tâchait de faire plus ou moins rationnellement cadrer les diverses propriétés de ces corps avec cette hypothèse, lorsque je trouvai, en 1865, que l'acide cyanhydrique est apte à former, avec les hydracides, des combinaisons comparables à de véritables sels ammoniacaux, où le groupe triatomique $(CH)'''$ remplacerait les 3 atomes d'hydrogène de l'ammoniaque. Naturellement amené à vérifier cette conception pour les éthers dits cyanhydriques, j'observai que ces corps se comportent comme le formonitrile, et que leur constitution est toujours celle de l'ammoniaque AzH^3, où les 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par les radicaux homologues $(CH)'''$, $(C^2H^3)'''$, $(C^3H^5)'''$; j'exprimai cette constitution par les formules $Az(CH)'''$, $Az(C^2H^3)'''$, $Az(C^3H^5)'''$. En

---

(1) Mendius, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 129. — *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 318.

(2) Lieke, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXII, p. 316.

(3) Claus, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 58.

poursuivant ces recherches sur les nitriles connus, voulant me les procurer à l'état de parfaite pureté, j'essayai l'action des iodures alcooliques sur le cyanure d'argent, déjà tentée par E. Meyer et par Schlagdenhaufen (*voir* deuxième Partie), et cette réaction m'amena à la découverte des isomères des nitriles connus, les *carbylamines*, qui forment la seconde Partie de ce travail.

C'est le résultat de mes recherches, faites en entier au laboratoire de M. Wurtz, et déjà partiellement publiées en divers lieux, que je donne ici dans leur ensemble.

CLASSIFICATION DES NITRILES.

Partant de l'idée de M. Dumas, sur la génération des nitriles et la généralisant, remarquons tout d'abord que les nitriles étant des corps qui diffèrent des sels d'ammoniaque ou d'*amines*, par 2 molécules d'eau en moins, il est possible d'obtenir des corps de même composition appartenant à cette classe, mais dérivant par déshydratation de divers composés. Que l'on se propose, par exemple, d'arriver au nitrile C^4H^7Az, on comprendra que l'on puisse, pour l'obtenir, réaliser les quatre équations suivantes :

$$\underbrace{(C^4H^7O^2)AzH^4}_{\text{Butyrate d'ammoniaque.}} = \underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Butyronitrile.}} + 2\,H^2O$$

$$\underbrace{(C^3H^5O^2)Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\H^3\end{matrix}\right.}_{\text{Propionate de méthylamine.}} = C^4H^7Az + 2\,H^2O$$

$$\underbrace{(C^2H^3O^2)Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^3\end{matrix}\right.}_{\text{Acétate d'éthylamine.}} = C^4H^7Az + 2\,H^2O$$

$$\underbrace{(CHO^2)Az\left\{\begin{matrix}C^3H^7\\H^3\end{matrix}\right.}_{\text{Formiate de propylamine.}} = C^4H^7Az + 2\,H^2O$$

On voit donc qu'on pourra toujours arriver à un nitrile contenant n atomes de carbone, par la déshydratation de n sels différents, et l'on peut se demander si ces n nitriles seront isomères ou identiques.

Quoiqu'on ne puisse répondre complétement encore à cette question, on peut considérer dès aujourd'hui cette isomérie comme extrêmement probable; en effet si, prenant du propionate d'ammoniaque et du formiate d'éthylamine, on leur enlève à chacun 2 molécules d'eau, on aura les deux équations suivantes, où nous développons partiellement les formules

$$\underbrace{Az\left\{\begin{array}{l} H^4 \\ O\,C^3H^5O \end{array}\right.}_{\text{Propionate d'ammoniaque.}} = \underbrace{Az(C^3H^5)'''}_{\text{Propio-nitrile.}} + 2\,H^2O$$

$$\underbrace{Az\left\{\begin{array}{l} C^2H^5 \\ H^3 \\ O\,C\,H\,O \end{array}\right.}_{\text{Formiate d'éthylamine.}} = \underbrace{Az\left\{\begin{array}{l} C^2H^5 \\ C \end{array}\right.}_{\text{Nitrile isomère.}} + 2\,H^2O$$

Or l'expérience a prouvé que telle est bien la constitution de ces deux nitriles et qu'ils sont bien isomères; d'où il semble suivre que l'on devra plus tard obtenir un troisième isomère d'après l'équation

$$\underbrace{Az\left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ H^3 \\ O\,C^2H^3O \end{array}\right.}_{\text{Acétate de méthylamine.}} = \underbrace{Az\left\{\begin{array}{l} C\,H^3 \\ C^2H^2 \end{array}\right.}_{\text{3e nitrile isomère des deux précédents.}} + 2\,H^2O$$

On comprend de même que le nitrile C^4H^7Az, produit par les quatre moyens indiqués plus haut, doit subir les quatre isoméries :

$$\underbrace{Az(C^4H^7)'''}_{\text{Butyronitrile.}};\quad \underbrace{Az\left\{\begin{array}{l} C\,H^3 \\ C^2H^2 \end{array}\right.}_{\text{(Inconnu.)}};\quad \underbrace{Az\left\{\begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^3H^4 \end{array}\right.}_{\text{(Inconnu.)}};\quad \underbrace{Az\left\{\begin{array}{l} C^3H^7 \\ C \end{array}\right.}_{\text{Propyl-carbylamine.}}$$

La première classe, celle des nitriles proprement dits, anciennement connus, où un radical triatomique renfermant tout le carbone est uni à l'azote, et la dernière, celle des carbylamines, où l'azote est saturé séparément par l'atome de carbone et par un radical alcoolique monatomique, sont celles que nous avons particulièrement étudiées. Il n'a été fait qu'un petit nombre d'expériences pour arriver à obtenir les corps où l'azote est saturé, partie par un radical monatomique, partie par un radical diatomique tel que C^2H^2, C^3H^6,... : elles seront rapportées en leur lieu.

Nous diviserons donc naturellement ce travail en deux Parties :

I. — *Nitriles proprement dits*, ou anciens éthers cyanhydriques ;

II. — *Carbylamines*.

Les corps qui composent chacune de ces deux classes se distinguent de ceux de l'autre par un ensemble de propriétés que nous donnerons plus loin, mais chacune d'elles peut être d'ores et déjà définie comme il suit.

Les *nitriles proprement dits* sont des corps analogues à l'ammoniaque, doués de fonctions basiques faibles, dérivant des sels ammoniacaux à acides gras par perte de 2 molécules d'eau et reproduisant ce sel par leur hydratation.

Les *carbylamines* appartiennent aussi au type ammoniaque : elles se combinent violemment aux acides et dérivent du formiate d'une amine à radical alcoolique, ou tout au moins sont aptes à reproduire ce formiate, en s'unissant à 2 molécules d'eau.

PREMIÈRE PARTIE.

DES NITRILES DÉRIVÉS, PAR DÉSHYDRATATION, DES SELS AMMONIACAUX A ACIDES GRAS.

Les formiate, acétate, propionate,.... d'ammoniaque, privés par les déshydratants de 2 molécules d'eau, fournissent la première classe des nitriles ; on les appelle indifféremment *éthers cyanhydriques* ou *nitriles*. Il est, je pense, plus convenable de leur conserver ce dernier nom, qui ne préjuge rien sur leur constitution.

L'acétate de potassium étant

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C \begin{cases} = O \\ - OK \end{cases} \end{array}$$

celui d'ammonium est

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C \begin{cases} = O \\ - AzH^4 \end{cases} \end{array}$$

Si on lui enlève tout son oxygène à l'état d'eau, nous aurons le nitrile

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C \equiv Az \end{array}$$

ou, sous une autre forme moins explicite,

$$Az\,(C^2H^3)'''.$$

L'expérience nous a appris que, dans ce nitrile, le résidu

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C \end{array}$$

est intégralement conservé et peut reproduire de nouveau les dérivés de l'acétyle. Nous verrions de même que

les homologues normaux du nitrile acétique $\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C \equiv Az \end{array}$ ou simplement $Az\,(C^2H^3)'''$ ont pour symboles :

le nitrile propionique, $\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C \equiv Az \end{array}$ ou simplement $Az(C^3H^5)'''$;

le nitrile butyrique, $\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C \equiv Az \end{array}$ ou simplement $Az(C^4H^7)'''$;

Etc. . . . .

La théorie conduit donc à considérer dans ces corps un groupe triatomique, uni à l'azote par trois points d'attraction appartenant au carbone, et leur formule rationnelle [1] générale devient

$$Az\,R'''.$$

Les expériences que je vais rapporter ont tendu à démontrer qu'en effet les nitriles sont des corps comparables à

---

[1] J'attribue aux mots de *formule* ou *constitution rationnelle* que j'emploie ici, le sens de formule ou symbole représentant le plus simplement, d'après des conventions aujourd'hui devenues à peu près générales, non la constitution réelle des corps et l'arrangement réel de leurs atomes, mais l'ensemble de ces propriétés génériques qui permettent de les placer dans telle ou telle classe. Ainsi la formule $Az(C^2H^3)'''$ indique: 1° que ce corps est un composé comparable à une ammoniaque, et à radical unique triatomique C^2H^3; 2° que ce radical C^2H^3, ou d'une manière plus explicite $(C-CH^3)'''$, a ses 2 atomes de carbone dans de telles relations, que dans la majorité des cas ils restent unis entre eux, c'est-à-dire qu'ils donnent les dérivés de $(C-CH^3)'''$, tels que l'acétyle $(CO-CH^3)'$; 3° qu'il n'en peut dériver par dédoublements que des corps à 1 et le plus souvent 2 atomes de carbone; 4° que ce radical (C^2H^3) ne peut subir, *en lui-même*, de changements isomériques. Ce sont donc là des symboles clairs et précieux pour l'analyse des phénomènes, mais je me défends de leur attribuer le sens de *formules représentatives de la structure réelle de la molécule.*

l'ammoniaque dans lesquels les noyaux triatomiques CH, C^2H^3, C^3H^5, ..., remplacent H^3, mais qui, tout en ayant le type mécanique d'ammoniaques, ont subi une profonde modification due à la nature de leur radical R''', dérivé des radicaux d'acide par perte d'un atome d'oxygène.

En effet leurs propriétés générales, résultant à l'exception des deux dernières de ces études, sont les suivantes :

1° Ils se conduisent comme des ammoniaques et se combinent directement aux hydracides ; mais le produit de leur union, quoique se formant le plus souvent avec une vive émission de chaleur, tend aisément à reproduire les corps primitifs ; les composés acides, tels que les chlorures de phosphore, d'étain, de bore, forment avec eux, comme avec l'ammoniaque, des composés cristallins.

2° Les oxacides minéraux ne s'unissent pas directement à ces nitriles ; toutefois ils chassent les hydracides de leurs combinaisons avec ces corps et paraissent les remplacer dans certains cas, pour donner des sels incristallisables, qui, à cause de cette propriété, n'ont pu être bien étudiés.

3° Les oxacides organiques s'unissent difficilement aux nitriles pour donner soit des amides, d'après une équation très-simple, telle que

$$Az(CH)''' + C^2H^3O.OH = Az \begin{cases} CHO \\ C^2H^3O \\ H \end{cases}$$

ou encore

$$Az(C^2H^3)''' + C^2H^3O.OH = Az \begin{cases} C^2H^3O \\ C^2H^3O \\ H \end{cases}$$

soit des amides plus complexes.

4° Ils ne peuvent, comme l'ammoniaque ou les amines, s'unir aux iodures ou bromures des radicaux alcooliques.

5° Ils résistent aux moyens d'oxydation énergiques.

6° Enfin, pour donner leur principal caractère, dû à

M. Dumas, ils dérivent d'un sel ammoniacal à acide gras par perte de 2 molécules d'eau, et peuvent reproduire ce sel par leur hydratation.

§ I. — Du formonitrile ou acide cyanhydrique.

L'acide cyanhydrique est-il le nitrile $Az(CH)'''$ comparable à l'acétonitrile $Az(C^2H^3)'''$, au valéronitrile $Az(C^5H^9)'''$, ou bien a-t-il la constitution $Az\left\{\begin{matrix}C'' \\ H\end{matrix}\right.$, et est-il la première des carbylamines? Cette question, qui doit se présenter ici tout d'abord, est d'une solution délicate. En effet, j'ai déjà dit que les carbylamines reproduisent par leur hydratation un formiate; or c'est bien le formiate d'ammoniaque que donne l'acide cyanhydrique par son union à 2 molécules d'eau, mais c'est aussi ce sel qu'il doit reproduire dans l'hypothèse qu'il appartienne aux nitriles (6e caractère ci-dessus) : premier exemple qui nous montre qu'il n'est pas toujours suffisant de rapporter un corps à ses générateurs ou aux corps qu'il reproduit par réaction inverse, pour prévoir sa constitution et le rapprocher des corps analogues. Il n'était pas plus possible de fixer sa formule rationnelle en se servant d'un de ses dérivés par substitution, tel que $AzCCl$, où l'on remplacerait ensuite le chlore par du méthyle, en se servant du zinc-méthyle par exemple; car, dans l'hypothèse qu'on eût obtenu l'acétonitrile $Az(C-CH^3)'''$ au lieu de la méthylcarbylamine $Az\left\{\begin{matrix}C'' \\ CH^3\end{matrix}\right.$, rien n'eût démontré qu'après ces deux substitutions successives le méthyle fût venu prendre la place de l'hydrogène dans la molécule $AzCH$ primitive, surtout si l'on considère qu'en faisant de ce corps les deux produits de substitution de l'hydrogène par le potassium et par l'argent, et traitant ensuite chacun des deux cyanures ainsi obtenus par l'iodure de méthyle, on donne naissance avec le premier à l'acéto-

nitrile, avec le second à la méthylcarbylamine. Nous verrons, dans le courant de ce travail, plusieurs exemples qui viendront à l'appui de celui que je cite, pour démontrer avec quelle circonspection on doit conclure la constitution d'un corps de celle de ses dérivés par substitution, et combien on ferait d'erreurs en admettant que les atomes substituants conservent dans le reste de la molécule les rapports ou points d'attraction des atomes substitués (1).

Il était cependant nécessaire de fixer la formule rationnelle de l'acide cyanhydrique, car de là dérivait celle des cyanures. Je pense qu'on admettra avec moi que ce corps correspond aux nitriles de type $Az\,R'''$, d'après les considérations suivantes :

Comme les nitriles ordinaires, l'acide cyanhydrique contracte avec les hydracides des combinaisons faibles, que la chaleur dissocie; comme eux, il ne s'unit pas directement aux oxacides minéraux; comme eux, il donne des diamides avec les oxacides organiques; comme eux, il ne s'unit pas aux iodures alcooliques. Au contraire les carbylamines s'unissent violemment aux hydracides pour former des combinaisons assez stables; ils enlèvent l'eau aux oxacides organiques, et donnent ainsi des acides anhydres; enfin ils contractent combinaison avec les iodures alcooliques. On doit donc placer l'acide cyanhydrique dans la classe des nitriles, et lui donner à ce titre la formule $Az\,(CH)'''$.

Nous verrons de plus, dans la deuxième Partie, que ce corps ne saurait avoir d'isomères.

---

(1) On sait que les quantités de chaleur qui entrent en réaction influent très-notablement sur la constitution des corps qui se forment, et arrivent souvent à la modifier isomériquement. Ainsi l'action du chlore sur le toluène donne le toluène chloré ou le chlorure de benzile, suivant la température à laquelle il agit sur cet hydrocarbure; ainsi encore le chlorure d'éthyle chloré est identique avec le chlorure d'éthylidène (Beilstein), tandis que le composé obtenu avec le brome, le bromure d'éthyle bromé, n'est qu'isomère avec le bromure d'éthylidène (Caventou).

PRÉPARATION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE PUR.

Comme on le verra, la solution de cette question était des plus importantes, et j'ose dire des plus délicates. Y a-t-il plusieurs formonitriles? Quelle est la cause des altérations spontanées de l'acide cyanhydrique? Quelles sont ses vraies propriétés? Ces questions ne pouvaient se résoudre qu'en préparant d'abord l'acide parfaitement pur.

Préparation par le cyanure de mercure. — Obtenu par la méthode de Gay-Lussac (cyanure de mercure et acide chlorhydrique aqueux fumant), ou par celle de Vauquelin (cyanure de mercure et acide sulfurique), l'acide cyanhydrique n'est pas exempt d'impureté.

Pour s'en assurer directement par le dosage, on versait l'acide refroidi, réputé anhydre, dans une petite fiole contenant de l'eau pure, l'excès de poids acquis par celle-ci était celui de l'acide dissous, on précipitait à froid par un petit excès de nitrate d'argent [1], on recueillait et séchait à 100 degrés le cyanure insoluble formé.

		gr
I.	Pris CH Az provenant de C Hg Az + H^2S..	0,263
	Cyanure d'argent obtenu.....	1,3297

ce qui correspond à 99,09 pour 100 d'acide cyanhydrique anhydre.

		gr
II.	Pris CH Az de même origine.....	0,195
	Cyanure d'argent.....	0,9604

ce qui donne 99,23 pour 100 d'acide anhydre.

Il existe donc une certaine quantité d'un corps étranger dans l'acide cyanhydrique réputé anhydre et pur. C'est ce qu'indique encore son point d'ébullition. Voici le ré-

---

[1] On s'est assuré que l'acide nitrique libre, même en assez grand excès, ne dissout pas sensiblement le cyanure d'argent.

sultat du fractionnement d'un échantillon de 55 grammes environ :

			Températures corrigées.
Passé à	25°,5.....	26gr environ,	25°,88
»	de 25°,5 à 25°,8....	20 »	26°,28
»	de 25°,8 à 26°,5....	8 »	26°,88 (1)

Point de fusion, — 15 degrés.

Nous verrons tout à l'heure que la température d'ébullition de l'acide cyanhydrique pur est de 26°, 1, et son point de fusion de — 14 degrés (2). Il existe donc dans l'acide réputé anhydre un mélange qui élève légèrement sa température d'ébullition et le souille d'une impureté qui amène son altération ulmique, car, ainsi que nous tâcherons de le démontrer tout à l'heure, l'acide cyanhydrique parfaitement pur peut se conserver indéfiniment sans se décomposer. Je pense pouvoir affirmer que cette altération est due à une trace d'eau et de cyanure d'ammonium.

En effet, à de l'acide plusieurs fois cristallisé et parfaitement pur, s'étant conservé pendant plus d'un an sans la moindre altération, on a ajouté une très-petite quantité d'eau, sa couleur ne tarde pas à jaunir, mais la décomposition s'arrête et le corps peut encore se conserver indéfiniment dans cet état. Mais si l'on ajoute alors une trace de cyanure d'ammonium ou d'ammoniaque, l'acide brunit bientôt, et il se forme une bonne quantité de produits ulmiques. On comprend dès lors comment agit une goutte d'un acide minéral quelconque. Il empêche la tranforma-

---

(1) Le thermomètre marque 1 degré à zéro. — Nombre de degrés en dehors de la vapeur : 17 à 1°,7. — Baromètre : H = 735mm,3.

(2) Le point de fusion de l'acide cyanhydrique, prétendu anhydre, que l'on retire du cyanure de mercure est de — 15 degrés; on verra plus loin que cette température est celle du point de fusion d'un mélange qui contiendrait environ $\frac{1}{100}$ d'eau. Le vrai point de fusion de l'acide anhydre et pur est de — 14 degrés. (*Voir* plus loin *Hydrates d'acide cyanhydrique.*)

tion de l'acide cyanhydrique en saturant l'ammoniaque.

D'un autre côté, si l'on prend de l'acide apte à se transformer ainsi spontanément, et qu'on observe ses points d'ébullition et de fusion, on trouve 26°,6 et — 15 degrés qui correspondent à très-peu de chose près aux nombres que l'on a trouvés (*voir* plus loin) pour le mélange de l'acide anhydre et pur avec $\frac{1}{100}$ d'eau.

Il nous paraît donc démontré que ces deux conditions d'un peu d'humidité et d'une trace d'ammoniaque sont nécessaires pour produire l'altération ulmique. Il est facile de s'expliquer comment ils peuvent se rencontrer dans l'acide réputé anhydre, provenant du cyanure de mercure; on sait combien il est malaisé de dessécher complétement ce sel. D'un autre côté, quand on produit le cyanure de mercure par le procédé ordinaire, en dissolvant l'oxyde de mercure dans l'acide cyanhydrique aqueux, une partie du mercure est toujours réduite, surtout si le mélange s'échauffe un peu, d'après les deux équations

$$(CAz)^2Hg + 4H^2O = (CHO^2)^2Hg + 2AzH^3,$$

et

$$(CHO^2)^2Hg = CO + CO^2 + Hg + H^2O.$$

L'ammoniaque ainsi produite en présence d'un excès d'acide cyanhydrique, donne du cyanure d'ammonium qui forme, avec le cyanure de mercure, le cyanure double assez stable

$$(CAz, AzH^4)^2, (CAz)^2Hg,$$

qui se trouve ainsi mêlé en petite quantité au cyanure de mercure. Les premières portions d'acide chlorhydrique ou sulfhydrique donnent avec ce sel la réaction

$$(CAz, AzH^4)^2, (CAz)^2Hg + H^2S = HgS + 2(CAz, AzH^4) + 2CHAz.$$

Ainsi mis en liberté, le cyanure d'ammonium bouillant à 36 degrés est entraîné par la masse de l'acide cyanhy-

drique et cause alors, quand il y existe, son altération dite spontanée (1).

Il résulte en même temps de là qu'on ne saurait aisément se procurer de bonnes quantités d'acide cyanhydrique pur en partant du cyanure mercurique.

Préparation par le cyanure d'argent. — J'ai préparé plus aisément le formonitrile pur avec le cyanure d'argent. On peut l'obtenir très-pur par l'acide cyanhydrique aqueux et le dessécher à 100 degrés sans qu'il subisse d'altération sensible. 200 grammes de cyanure d'argent pur et sec, placés dans un tube horizontal et traités par un courant d'hydrogène sulfuré bien sec, ont donné $38^{gr},5$ d'acide cyanhydrique anhydre (théorie, 40 grammes); sulfure d'argent formé : $185^{gr},4$ (théorie, $185^{gr},08$). Soumis à l'ébullition, ce cyanure bout de $25^{o},95$ à $26^{o},25$, toutes corrections faites (2).

Point de fusion observé : $-14^{o},13$ (corrigé).

Nous verrons que ces nombres coïncident parfaitement avec ceux de l'acide cyanhydrique pur.

Les $\frac{9}{10}$ de cet acide, ayant passé à 26 degrés, ont été conservés pendant plus de huit mois alternativement au soleil et à l'ombre, sans subir d'altération, *mais les dernières portions seules, conservées à part et bouillant vers* $26^{o},5$, *ont subi l'altération ulmique.*

Cette expérience, faite avec beaucoup de soin, avait moins pour objet de rechercher un procédé de préparation

---

(1) On ne peut douter que Gay-Lussac n'ait eu affaire le plus souvent à de l'acide légèrement impur, car il dit dans son Mémoire, *Annales de Chimie*, t. XCV, p. 148 : « En conservant cet acide dans des vases bien fermés, même sans qu'il y ait le contact de l'air, il se décompose quelquefois en moins d'une heure, souvent je l'ai gardé quinze jours sans altération, *mais il est rare de le conserver un plus long espace de temps*..... » Or l'acide pur fait avec le cyanure d'argent sec ou le cyanure jaune se conserve indéfiniment.

(2) Le thermomètre marque $1^{o},1$ dans la glace fondante. — Points d'ébullition observés : $27^{o},2$ à $27^{o},5$. — Il y avait 25 degrés du thermomètre hors de la vapeur à 15 degrés (différence à ajouter pour cette correction : $0^{o},05$). — Baromètre : $H = 765^{mm},5$.

de l'acide cyanhydrique pur, que de s'assurer que celui qui se produit par le cyanure d'argent et les hydracides est identique avec le formonitrile ordinaire, question importante, comme on le verra plus loin, pour s'expliquer la génération des carbylamines.

Préparation par le prussiate jaune de potassium. — On doit, chaque fois qu'il sera nécessaire de préparer l'acide cyanhydrique pur, recourir à l'action de l'acide sulfurique étendu sur le cyanure jaune de potassium. En observant les prescriptions qui suivent, on l'obtient parfaitement pur, anhydre et inaltérable. Dans une cornue tubulée munie d'un tube de sûreté on place : sable siliceux, 4 parties ; cyanure jaune en poudre, 10 parties ; eau, 14 parties préalablement mélangées à 8 parties d'acide sulfurique ordinaire. Un long et large tube incliné, adapté au col de la cornue, permet à l'acide cyanhydrique de se dégager, tandis qu'il laisse s'écouler sans cesse dans la cornue les parties moins volatiles. L'acide est reçu ensuite sur une longue colonne verticale de chlorure de calcium et vient couler dans un récipient à deux tubulures, placé dans l'eau tiède, contenant lui-même un peu de chlorure de calcium fondu. Enfin un dernier tube le conduit dans le récipient placé dans la glace. Il est bon de chauffer à la fin de l'opération toute la colonne de chlorure de calcium : elle retient une notable quantité de gaz cyanhydrique qui semble contracter avec lui (nouvelle analogie avec l'ammoniaque) une combinaison instable que l'eau et la chaleur détruisent. On s'arrête quand le haut de la colonne à chlorure commence à s'hydrater. On obtient ainsi 18 parties d'acide anhydre pour 100 de cyanure jaune employé [1].

---

[1] La théorie, pour l'équation que l'on donne de cette réaction,

$$2(Fe''Cy^6)K^4 + 3SO^4H^2 = 6CHAz + Fe''K^2(Fe''Cy^6) + 3SO^4K^2,$$

demanderait 22 pour 100 de cyanure jaune employé. Une certaine portion reste unie au chlorure de calcium.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE PUR.

Ainsi préparé, l'acide cyanhydrique est parfaitement pur, comme le prouvent son dosage et l'ensemble de ses propriétés.

		gr
I.	CHAz réputé anhydre.....	0,260
	CAgAz sec obtenu.....	1,286

répondant à CHAz anhydre, 99,57 pour 100.

		gr
II.	CHAz réputé anhydre.....	0,208
	CAgAz sec obtenu.....	1,027

ce qui donne CHAz anhydre, 99,51.

Comme on le verra plus bas, la faible différence de moins de $\frac{1}{200}$ est due aux pertes de l'analyse.

Densité de vapeur. — On s'est servi, pour déterminer cette propriété et les suivantes, d'un acide quatre fois recristallisé; on rejetait chaque fois la partie demeurée liquide. Après la quatrième décantation, il est resté des cristaux d'un acide qu'on a distillé, et dont on a recueilli seulement le premier tiers; dans ces conditions, on pouvait déterminer avec certitude les nombres qui caractérisent l'acide pur.

J'ai observé, par la méthode de Gay-Lussac, aux températures suivantes, les densités de vapeur de l'acide cyanhydrique [1] :

Densité théorique : 0,9349.

Températures.	Densités de vapeur.
31°.....	0,969
40.....	0,966
48.....	0,953
77.....	0,942
84.....	0,938

[1] Ces densités sont corrigées de l'erreur de la dilatation de la cloche de cristal, et ramenées aux températures du thermomètre à air.

Températures.	Densités de vapeur.	
96°	0,936	
113	0,929	
158	0,924	corrigées de la tension mercurielle.
187	0,910	

Densité prise par la méthode de Dumas à T = 197°,7 :

D = 0,903.

Voici les éléments du calcul :

T_1 observé (thermomètre en cristal)	197°
T du thermomètre à air	197°,7
Perte de poids du ballon	0^{gr},204
Volume total du ballon à 6 degrés	366^{cc},5
Volume de l'air (privé par la potasse de CH Az).	19^{cc},1

H = 758^{mm},3 à + 1 degré.

On remarquera sans doute combien il est inattendu de voir la densité de vapeur de CH Az descendre au-dessous de la densité théorique, ce qu'on ne peut expliquer qu'en admettant que le coefficient de dilatation de cette vapeur est supérieur à celui de l'air, et qu'il paraît même croître indéfiniment. Ce fait singulier, que j'avais observé d'abord par la méthode de Gay-Lussac, m'amena à reprendre la densité par celle de Dumas, voulant mettre surtout de côté les erreurs que comportent les corrections de la tension mercurielle. J'ai retrouvé le même fait, comme on le voit ci-dessus. Je puis affirmer que l'acide cyanhydrique ne se décompose nullement à 200 degrés, car, de nouveau condensé à — 10 degrés, il ne laisse aucun gaz. Cette vapeur paraîtrait donc échapper à la loi des gaz parfaits et n'avoir pas de coefficient de dilatation constant.

J'ai tracé la courbe donnée par les deuxième et troisième décimales des densités précédentes obtenues par la méthode de Gay-Lussac. (Voir *Pl. I.*)

Points de fusion et d'ébullition. — L'acide cyanhy-

drique pur cristallise à — 14 degrés et bout à 26°, 1, toutes corrections faites.

Ces deux nombres caractérisent absolument l'acide anhydre et pur. D'après Gay-Lussac, il cristalliserait à — 15 degrés et bouillirait à 26°, 5. Ce dernier nombre s'observe en effet avec le formonitrile que l'on prépare par le cyanure de mercure, mais il indique un corps imparfaitement pur, et qui subira l'altération ulmique ; d'un autre côté, la température de — 15 degrés pour le point de fusion est trop basse et est le signe, comme nous allons bientôt le voir, d'une trace d'eau. Je me suis assuré bien des fois qu'un acide cyanhydrique qui présente ces caractères ne peut se conserver. Bien mieux, si l'on met à part les portions d'acide cyanhydrique du cyanure d'argent qui bouillent au-dessus de 26°, 1, elles s'altèrent souvent, tandis que les parties inférieures ne subissent pas de transformation.

Les deux nombres précédents, — 14 degrés pour le point de fusion et 26°, 1 pour le point d'ébullition, caractérisent donc l'acide cyanhydrique pur ; ils ont permis en même temps de s'assurer qu'il n'y avait pas, dans l'acide formé par diverses méthodes et dans chaque cas, de mélanges d'isomères. En effet, on a pris 600 grammes environ d'acide cyanhydrique anhydre provenant du cyanure jaune et de l'acide sulfurique, on les a fait cristalliser, on a recueilli les parties restées liquides et on les a soumises à de nouvelles recristallisations, de façon à ne conserver, enfin, à la suite de décantations successives, que 30 à 40 grammes d'un liquide qui n'avait pas cristallisé. Celui-ci a encore bouilli d'une manière constante à 26°, 1, et les derniers cristaux formés ont fondu à — 14 degrés. Il est donc certain que le formonitrile obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le prussiate jaune est un corps parfaitement pur et homogène, que les deux nombres de son point de fusion et de son point d'ébullition caractérisent complétement le corps pur, car ils restent fixes et constants de la première à la dernière

goutte, et on les retrouve exactement chaque fois que l'on a de l'acide cyanhydrique inaltérable, qu'on le produise par le cyanure jaune ou par le cyanure d'argent. Il importait d'établir ce point, autant pour ne pas méconnaître une isomérie possible que pour se rendre compte de la transformation en produits azulmiques de l'acide cyanhydrique non homogène, fait sur lequel nous reviendrons d'ailleurs plus loin.

L'acide cyanhydrique anhydre est pur et incolore, inaltérable à l'air et à la lumière ; ses cristaux sont nacrés, translucides ou transparents, comme cireux ; ils se tordent sans casser, à la façon d'une feuille d'étain, ils s'enchevêtrent comme les cristaux de bisulfite de soude. J'en ai obtenu de 3 à 4 centimètres de long. Je crois pouvoir conclure de l'examen de leurs modifications cristallines qu'ils appartiennent au système du prisme droit à base rhombe. Mais on comprendra la difficulté de mettre dans cette observation une entière certitude.

COMBINAISONS DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE.

Le rôle d'amide que nous avons, dès nos premières recherches sur ce corps, attribué à l'acide cyanhydrique devait naturellement nous conduire à tenter sur lui un ensemble de réactions qui vérifiassent cette constitution. Nous allons les décrire successivement.

Hydrates d'acide cyanhydrique.

L'eau s'unit-elle directement à l'acide cyanhydrique? existe-t-il des hydrates comparables aux chlorhydrate, bromhydrate, ... dont nous allons parler bientôt?

On sait que MM. Bussy et Buignet [1] ont observé qu'il se produit une contraction quand on ajoute de l'eau à

---

[1] Bussy et Buignet, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVIII, p. 788 et 841.

l'acide cyanhydrique anhydre, et que cette contraction a un maximum qui correspond à 3 équivalents d'eau pour 1 d'acide. Nous savions par ces travaux, et la facile dissociation du chlorhydrate nous confirmait dans cette pensée, que si un ou plusieurs hydrates peuvent exister ils doivent être d'une instabilité extrême. Il fallait donc nous borner à tâcher de saisir les indices de leur formation par de nouveaux caractères physiques.

Pour résoudre la question, on a fait les mélanges (A), (B), (C), ... indiqués par le tableau suivant :

			En centièmes :	
	CHAz.	H^2O.	CHAz.	H^2O.
(A).....	1 moléc.	$\frac{1}{4}$ moléc.	85,7	14,3
(B).....	1 »	$\frac{1}{2}$ »	75	25
(C).....	1 »	1 »	60	40
(D).....	1 »	$1\frac{1}{2}$ »	50	50
(E).....	1 »	2 »	42,9	57,1
(F).....	1 »	3 »	33,3	66,7
(G).....	1 »	4 »	27,3	72,7
(H).....	1 »	5 »	23,1	76,9
(K).....	1 »	10 »	13,1	86,9

Quelque instables que fussent les combinaisons de l'acide cyanhydrique avec l'eau, s'il peut en exister, il devait, parmi ces mélanges faits en proportions définies très-variées, s'en trouver un ou plusieurs qui, répondant à la composition de ces hydrates, pouvaient être doués de propriétés particulières, spécialement d'un point de cristallisation ou mieux de fusion constant. On les congelait donc séparément dans des milieux réfrigérants, on prenait ensuite leur point de fusion avec un thermomètre de faible masse ; lorsqu'on avait obtenu plusieurs lectures concordantes, on séparait la partie liquéfiée, et on reprenait le point de fusion de la portion restante. C'est ainsi qu'on a obtenu pour chaque mélange les nombres suivants :

	Composition des mélanges primitifs.	Points de fusion primitifs.	Points de fusion des parties restant après décantation de la portion liquéfiée.		
			1re partie.	2e partie.	3e partie.
	CHAz (anhydre)	—14°	—14°	—14°	—14°
(A)..	CHAz + $\frac{1}{4}H^2O$	—19	—21	—22	»
(B)..	CHAz + $\frac{1}{2}H^2O$	—20,3	—21	—21	»
(C)..	CHAz + H^2O	—22,5	—19	—17,5	»
(D)..	CHAz + $1\frac{1}{2}H^2O$	—21,2	—18	—16	—15,5
(E)..	CHAz + $2H^2O$	—17,2	—16,2	—16	»
(F)..	CHAz + $3H^2O$	—16	—15,7	—14,5	»
(G)..	CHAz + $4H^2O$	—15	—14,5	—13	»
(H)..	CHAz + $5H^2O$	—14,5	—14	—12	»
(K)..	CHAz + $10H^2O$	—11,3	— 9	— 8,5	— 7

Il résulte de ce tableau : 1° qu'aucune des liqueurs cristallisées précédentes n'a de point de fusion constant; 2° qu'une faible quantité d'eau suffit pour abaisser notablement ce point ; 3° que le point de fusion baisse d'abord, pour se relever ensuite à mesure que la quantité d'eau augmente, de telle sorte que c'est le mélange CHAz + H^2O qui a le point de fusion le plus bas.

Nous voyons de plus que, tant que le mélange primitif n'a pas assez d'eau pour arriver à la composition CHAz + H^2O, dans les deux lignes horizontales (A) et (B), les points de fusion des parties restantes vont en s'abaissant sans cesse, mais qu'ils s'élèvent au contraire à partir du moment où le mélange primitif a atteint cette composition [lignes horizontales (C) (D) (E)]. De telle sorte que si nous prenons maintenant la température des points de fusion indiquée par la troisième colonne verticale du tableau (*points de fusion primitifs*) comme moyen de savoir à chaque instant la composition de la portion qui fond, nous voyons que, pour chaque ligne horizontale, tant que la quantité d'eau n'a pas atteint 40 pour 100, c'est-à-dire celle qui correspond à CHAz + H^2O, la proportion d'eau

augmente dans la partie restante, c'est-à-dire que l'acide cyanhydrique y diminue ; au contraire, à partir du moment où le mélange contient une ou plus d'une molécule d'eau, la partie restante fond de plus en plus haut, c'est-à-dire que l'eau y augmente encore et que l'acide y diminue. Ainsi, quelle que soit la composition du mélange primitif, le phénomène est toujours le même, les points de fusion indiquent que l'acide cyanhydrique, le plus fusible des deux corps, fond toujours en quantités qui, exprimées en unités moléculaires, sont supérieures à celles de l'eau, et telles que le mélange qui reste ne tend à aucun instant vers une composition déterminée.

On voit donc qu'on ne saurait dire qu'il existe quelque combinaison de CHAz avec H^2O, douée de stabilité, puisque aucun de ces hydrates ne peut subir une élévation de température bien inférieure à zéro sans se dédoubler en produits de composition incessamment variables ; mais ce fait singulier de l'abaissement très-notable (-14° à $-22^\circ,5$) du point de fusion d'un corps par l'addition d'un second dont le point de fusion est plus élevé de 14 degrés nous semble peu conforme à l'idée qu'on nous paraît en droit de se faire des simples mélanges, dont les propriétés physiques s'éloignent peu, en général, de la moyenne proportionnelle des propriétés des corps qui les composent.

Quelle que soit la nature de l'action réciproque des deux corps, eau et acide cyanhydrique, l'abaissement de température du point de fusion de leur mélange lui est dû ; il en est l'indice et, jusqu'à un certain point, il peut lui servir de mesure. Or, il est remarquable de voir que cet abaissement est le plus grand pour le mélange CH Az + H^2O et, par conséquent, que l'action réciproque de ces deux corps, quelle qu'elle soit, a son maximum entre des quantités égales aux poids moléculaires respectifs, de telle sorte que la courbe des points de fusion (voir *Pl. I*) a son point

le plus bas pour le mélange $CHAz + H^2O$, et, chose remarquable, présente un second point *singulier* (qui paraît être un point *anguleux*) pour le mélange $CHAz + 2H^2O$.

L'action réciproque de l'eau et de l'acide cyanhydrique a donc ce caractère de se passer entre proportions définies comme les autres actions chimiques. Elle nous paraît jusqu'à un certain point comparable à celle qu'exercent les métaux entre eux dans les alliages, qui, tout en se formant entre des quantités en apparence quelconque, paraissent contenir des combinaisons moléculaires dont le point de fusion s'abaisse en général comme dans ce cas, et présente des minimums pour des quantités relatives des composants qui correspondent souvent aussi à des proportions définies.

Si donc admettant un instant par la pensée l'existence des deux hydrates $CHAz, H^2O$ et $CHAz, 2H^2O$, correspondant aux deux points remarquables de la courbe, nous mélangions, à un certain poids d'acide cyanhydrique anhydre, des quantités croissantes d'eau, de façon à nous rapprocher peu à peu de la composition de l'hydrate $CHAz, H^2O$ qui tendrait seul à se former en présence de l'excès d'acide cyanhydrique, le point de fusion de celui-ci étant régulièrement altéré par la présence de quantités successivement décroissantes de CHAz anhydre, nous devrions avoir pour la ligne représentative de ces points de fusion une certaine branche de courbe. Continuant à ajouter de l'eau, entre $CHAz, H^2O$ et $CHAz, 2H^2O$, nous aurions une seconde branche de courbe qui, *à priori*, ne doit avoir aucun caractère commun avec la première, car ce n'est plus la courbe de l'acide cyanhydrique mélangé de son monohydrate, mais de deux liquides différents, le mono et le dihydrate, et cette nouvelle courbe est fonction des points de fusion de ces corps et de leur proportion relative. Enfin, quand nous aurons dépassé le point $CHAz + 2H^2O$, l'hydrate $CHAz, 2H^2O$ se mêlant de quantités d'eau croissantes, le point de fusion subira de nouveau une altération

suivant une nouvelle loi continue, mais différente des deux précédentes, de sorte que nous aurons, à partir du point $CHAz, 2H^2O$ jusqu'à H^2O, une troisième branche de courbe ayant ses caractères particuliers. Pour nous résumer, si les phénomènes observés des points de fusion étaient dus au fait du mélange successivement décroissant de $CHAz$ à $CHAz, H^2O$, puis de $CHAz, H^2O$ à $CHAz, 2H^2O$, enfin de $CHAz, 2H^2O$ à H^2O, nous devrions obtenir de ce phénomène une ligne représentative continue, formée de trois branches de courbes limitées aux points $CHAz + H^2O$ et $CHAz + 2H^2O$, qui doivent être des points remarquables de la courbe générale.

La courbe expérimentale présente en effet la forme dont nous parlons. Pour son intelligence, nous dirons que les températures des points de fusion y sont indiquées par les ordonnées, les abscisses indiquant en centièmes les quantités, toujours complémentaires, d'eau et d'acide cyanhydrique, de telle sorte que chacun des points de la ligne des x divise cette ligne en deux parts qui montrent aux yeux les rapports des deux poids dans le mélange.

On n'a observé, dans ces expériences, aucune particularité correspondant à la production d'un hydrate de la formule $2CHAz, 3H^2O$ qui correspond, comme nous l'ont appris MM. Bussy et Buignet, au maximum de contraction du mélange d'eau et d'acide cyanhydrique, mais on pourrait peut-être admettre, pour expliquer ce dernier fait, que, par leur union, les deux hydrates $CHAz, H^2O$ et $CHAz, 2H^2O$ tendent à donner le corps à $2CHAz, 3H^2O$, auquel répond le maximum de contraction. Nous verrons qu'à l'hydrate $CHAz, H^2O$ correspond le chlorhydrate $CHAz, HCl$, et que l'union de $CHAz, H^2O$ à $CHAz, 2H^2O$, pour former $2CHAz, 3H^2O$, est rendue plus probable encore par l'existence du bromhydrate $2CHAz, 3HBr$, et par l'existence de combinaisons analogues avec d'autres nitriles telles que $2C^2H^3Az, 3HBr$, $2C^3H^5Az, 3HBr$, etc.

L'action de l'eau sur l'acide cyanhydrique est, du reste, extrêmement faible. Une solution de CH Az (1 partie) dans H^2O (10 parties) a été examinée après treize mois. Au bout de ce temps, on a laissé évaporer l'acide à l'air; après s'être assuré que la liqueur louchit alors presque imperceptiblement par le nitrate d'argent, on a examiné la liqueur. Elle ne contenait qu'une trace de formiate d'ammoniaque, était d'une acidité presque nulle, et ne laissait, pour ainsi dire, pas de résidu (1).

COMBINAISONS DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE AVEC LES HYDRACIDES.

L'acide cyanhydrique se combine directement, et quelquefois violemment, aux hydracides formés par le chlore, le brome et l'iode, pour donner des corps comparables aux sels ammoniacaux ou plutôt aux amides. Dans les composés ainsi obtenus, l'hydracide conserve partiellement ses attractions propres et peut être chassé par des corps analogues, tels que l'acide sulfurique ou l'acide acétique; comme dans les sels ammoniacaux, les bases peuvent y remplacer l'acide cyanhydrique, c'est ainsi que l'on a

$$CHAz, HCl + 2AzH^3 = AzH^3, HCl + CHAz, AzH^3.$$

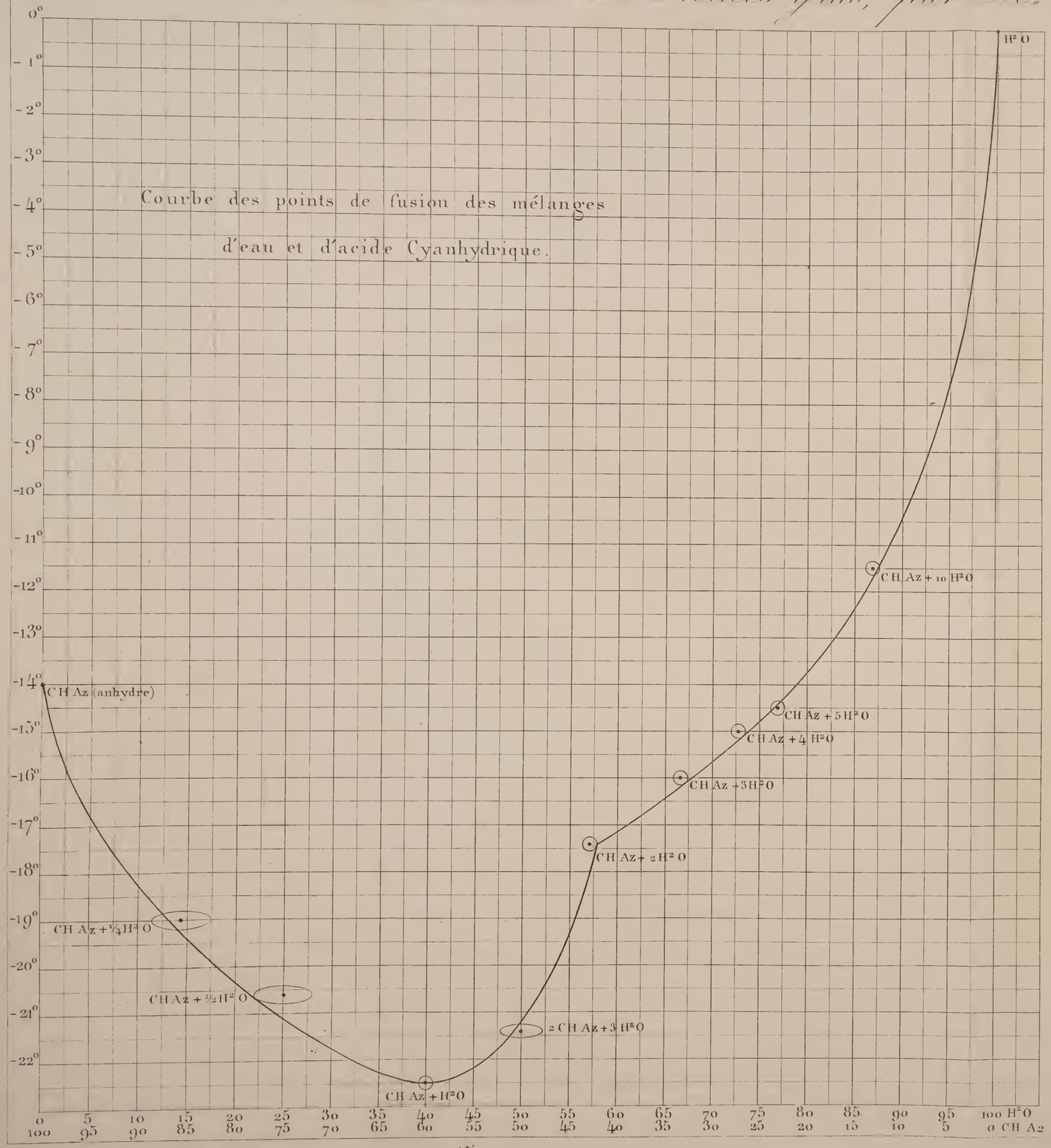
Mais ce qui est plus remarquable, les oxydes eux-mêmes peuvent se substituer au formonitrile comme ils le feraient pour une base minérale. En broyant l'oxyde de cuivre avec le bromhydrate d'acide cyanhydrique, on obtient la réaction suivante:

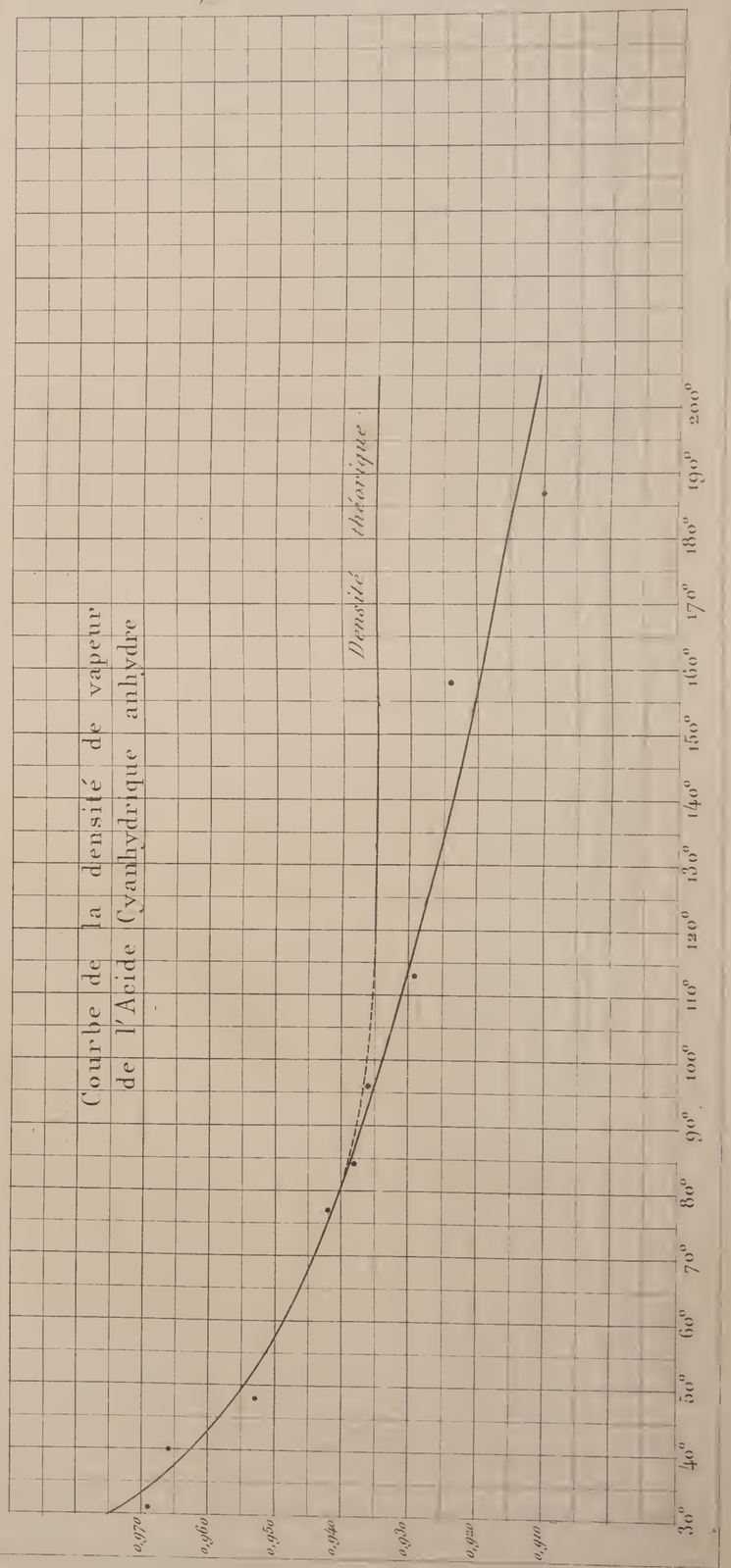
$$2[2CHAz, 3HBr] + 3CuO = 3CuBr^2 + 3H^2O + 4CHAz,$$

---

(1) En terminant on fera observer combien il est facile de conserver l'acide cyanhydrique en solution aqueuse, ce qui va contre l'opinion généralement reçue; il n'est pas de précautions que les *Codex* ne recommandent pour conserver l'acide médicinal; il faut le doser de temps à autre, le tenir à l'abri de la lumière, etc., précautions bien inutiles, qu'a suggérées sans doute la connaissance de la facile altération de la solution de cyanure de potassium et de l'acide cyanhydrique impur.

Sur les Nitriles des Acides gras; par M. Armand Gautier.





Legay, imp., rue de la Bûcherie, 1, Paris. Gravé par Delos

fait important qui démontre bien le rôle basique de ce singulier acide.

Comme les sels ammoniacaux, ces composés peuvent se volatiliser en subissant toutefois, comme eux, une dissociation partielle en acide et base. Mais leur propriété d'être altérés par tous les dissolvants imprime à ces divers sels une allure propre et ne permet pas de les soumettre à la double décomposition. On dira dans les conclusions de cette première Partie comment il faut entendre leur constitution.

Chlorhydrate de formonitrile,

$$CH\,Az, HCl = Az(CH)''', HCl \text{ [1]}.$$

Lorsqu'on fait passer du gaz chlorhydrique sec à travers de l'acide cyanhydrique anhydre, maintenu à — 15 degrés dans un fort matras, une grande quantité du premier se dissout ; quand la liqueur en est saturée, on la retire de la glace et on peut s'assurer par divers moyens, par la distillation immédiate, par exemple, qu'il n'y a pas eu de combinaison. Mais si on ferme hermétiquement le matras et qu'on le place pendant quelques instants dans un bain à 35 ou 40 degrés, puis qu'on le laisse refroidir, il s'y produit à un moment donné une vive réaction, le mélange s'échauffe et la masse cristallise. On refroidit, on décante la liqueur qui reste, et on répète plusieurs fois la même opération pour transformer en chlorhydrate la majeure partie de l'acide cyanhydrique employé.

A l'état de gaz, les deux corps ne s'unissent pas directement.

Pour obtenir le chlorhydrate pur et sec, on le laisse d'abord dans un bain à 40 ou 50 degrés, dans le matras même où il s'est déposé. On le pulvérise ensuite rapidement, et on le soumet pendant quelques instants, dans le vide, à une température de 30 degrés.

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 410.

Analysé dans ces conditions, il a donné les résultats suivants :

	Expériences.		Théorie :
	Produit récent.	Produit non récent.	AzCH,HCl.
C.....	18,17	»	18,85
H.....	3,61	»	3,15
Az.....	21,99	21,05	22,05
Cl.....	55,45	54,7	55,90

La formule de ce composé est donc AzCH,HCl. Sa facile dissociation dans le vide et son hygrométricité extrême expliquent les petites différences de l'analyse. Le chlore doit y être dosé par la méthode de Carius, en y détruisant complétement le cyanogène, à 200 degrés en tube scellé, par un mélange d'acide nitrique, de bichromate de potasse et de nitrate d'argent (1).

Le chlorhydrate d'acide cyanhydrique est un corps blanc, cristallin, sans odeur, de saveur acide, soluble dans l'eau, l'alcool anhydre, l'acide acétique monohydraté, le chloroforme, mais s'altérant dans chacun de ces dissolvants, surtout dans le premier, avec beaucoup de rapidité. L'éther anhydre ne le dissout pas. Il est très-hygrométrique.

Soumis quelque temps à l'action d'une douce chaleur, il jaunit, déjà avant 100 degrés; mais si on le chauffe brus-

---

(1) On doit dire qu'ayant porté ce chlorhydrate à 100 degrés dans le vide pendant quelque temps, on a, pour se rendre compte de sa décomposition, dosé le chlore dans ce corps et trouvé :

Première expérience..... Cl = 65,025 p. 100
Deuxième expérience..... Cl = 63,90 »

Or, il est remarquable que pour la formule 2 CHAz, 3 HCl il faille Cl = 65,14 p. 100 qui correspondrait bien avec le premier de ces nombres. Serait-ce que le chlorhydrate d'acide cyanhydrique est susceptible de se dédoubler suivant l'équation

$$3\,CAzH,HCl = 2\,CAzH,3\,HCl + CHAz.$$

Il se dégage, en effet, de l'acide cyanhydrique, et l'on verra que le bromhydrate a pour formule

$$2\,CHAz,3\,HBr.$$

quement au bain d'huile il fond partiellement et se volatilise à la façon du sel ammoniac, sans laisser de résidu; toutefois une portion se dédouble complétement en donnant du formonitrile et de l'acide chlorhydrique.

Dans le vide sec, la dissociation peut amener la disparition du corps solide tout entier. Pour s'assurer du dédoublement de ce composé en acides chlorhydrique et cyanhydrique, on en a placé une petite quantité dans un appareil à distiller sous faible pression; dans le ballon récipient ordinaire on avait mis une solution de nitrate d'argent. On épuisait alors l'air, on chauffait le chlorhydrate de formonitrile à 40 degrés, et les gaz qui se dégageaient venant barboter dans le nitrate d'argent y formaient un précipité assez abondant, où l'on a pu aisément déceler le cyanure et le chlorure d'argent. On s'était préalablement assuré que, dans ces conditions, le chlorhydrate sec ne se volatilisait pas. Laissé quelques jours dans le vide, que l'on renouvelle de temps à autre, le corps tout entier disparaît à l'état de mélange des vapeurs de ses deux composants.

L'eau, en dissolvant le chlorhydrate d'acide cyanhydrique, paraît agir comme le vide, pour le dissocier partiellement; la liqueur prend l'odeur de l'acide cyanhydrique, que l'on retrouve par la distillation dans les parties les plus volatiles, mais en même temps l'action principale est une décomposition en chlorhydrate d'ammoniaque et acide formique, suivant l'équation

$$Az\,(CH)'''\,HCl + 2\,H^2O = AzH^3, HCl + CH^2O^2.$$

Il y a longtemps que Kuhlmann et après lui Pelouze [1], en traitant l'acide cyanhydrique par une solution concentrée d'acide chlorhydrique, observèrent la production, le premier du chlorhydrate d'ammoniaque, le second de l'acide formique. Cette importante expérience, qui, pour

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLVIII, p. 395 (1831).

le dire en passant, était le premier pas qui fût fait dans la voie des synthèses organiques, était passée presque inaperçue, et son auteur ne soupçonna pas que la réaction qu'il observait avait pour première phase la production du chlorhydrate d'acide cyanhydrique, tant il est évident que, même avec les meilleurs esprits, les théories que le temps n'a pu encore compléter ne donnent que des faits incomplets eux-mêmes.

L'alcool absolu détermine à 30 degrés une réaction très-vive avec le chlorhydrate de formonitrile; il se produit ainsi le corps CH^5Az^2Cl dont nous parlons plus bas; on remarquera que sa formule brute répond à la somme $Az\,CH + Az\,H^3 + H\,Cl$. (Voir *Chlorhydrate de formodiamine.*)

Le brome ne s'unit pas directement au chlorhydrate de formonitrile, il le dissout, et si l'on chauffe en tube scellé, il se dégage des torrents d'acide bromhydrique, et il se forme des produits de substitution, parmi lesquels, sans doute, le bromhydrate de bromure de cyanogène.

Le gaz ammoniac agit à froid sur le chlorhydrate d'acide cyanhydrique d'après l'équation

$$Az\,(CH)'''\,H\,Cl + 2\,Az\,H^3 = Az\,H^3, H\,Cl + Az\,(CH)'''\,Az\,H^3.$$

L'ammoniaque agit donc sur ce corps comme elle le ferait sur le chlorure de magnésium, déplaçant la base et s'y combinant en même temps; nous verrons qu'avec le chlorhydrate de propionitrile on obtient une réaction analogue, mais dans ce cas le propionitrile déplacé reste libre, incapable qu'il est de s'unir à l'ammoniaque.

La potasse donne avec le chlorhydrate d'acide cyanhydrique du formiate et du chlorure de potassium, de l'ammoniaque et pas de cyanure.

Le cyanure de potassium en solution alcoolique ne produit pas avec lui de double décomposition.

Il était intéressant de savoir si l'acide cyanhydrique

serait apte, à la manière des bases azotées, à donner un chloroplatinate; deux solutions alcooliques froides de chlorure platinique et de chlorhydrate d'acide cyanhydrique, produisent en effet, quand on les mélange, un précipité d'octaèdres jaunes qui augmente peu à peu, mais leur analyse a toujours montré que, quoique contenant du carbone en quantité variable, ce précipité était en grande partie formé de chloroplatinate ammonique.

Nous dirons plus loin quelle est l'action des acides oxygénés sur le chlorhydrate de formonitrile. (Voir *Combinaisons des acides oxygénés avec le formonitrile.*)

Formodiamine (1).

Chlorhydrate, $CH^5Az^2Cl = Az^v \left\{ \begin{array}{l} CH''' \\ AzH^4. \\ Cl. \end{array} \right.$ — On a dit plus haut que l'alcool réagit vers 30 degrés sur le chlorhydrate d'acide cyanhydrique. Quand on opère sur une masse un peu grande, il faut modérer l'action en plaçant le matras, qui contient le mélange dans de l'eau glacée. Il se produit, à un moment donné, une élévation de température, et il se sépare en même temps une certaine quantité de chlorure ammonique. On termine ensuite la réaction en fermant le matras à la lampe et le portant à 100 degrés. Si l'on enlève par filtration le sel ammoniac, et si l'on fractionne la liqueur, on obtient d'abord une partie bouillant au-dessous de 20 degrés, qui est du chlorure d'éthyle, une autre portion insoluble dans l'eau, d'odeur éthérée agréable, bouillant à 55 degrés, qui, saponifiée par la potasse, donne du formiate; ce liquide est donc du formiate d'éthyle. En même temps, par son évaporation, l'alcool, privé des deux composés précédents, laisse un résidu fixe fusible au-des-

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 472 (1867).

sous de 100 degrés, qu'on sépare d'un peu de sel ammoniac par l'alcool absolu, et qu'on dessèche dans le vide au-dessus du chlorure de calcium. On obtient ainsi de petits cristaux grenus, incolores, extrêmement avides d'eau, qu'on a analysés. Voici les résultats :

	I.	II.	Calcul pour CH^5Az^2Cl.
C.....	15,12	14,76	14,91
H.....	6,63	6,51	6,22
Az.....	34,22	34,42	34,77
Cl.....	44,27	»	44,10

Ces analyses prouvent que la substance est exempte d'oxygène. Elles conduisent à la formule

$$CH^5Az^2Cl,$$

qui correspond à un chlorhydrate de cyanure d'ammonium $CHAz, AzH^3 + HCl$ ou au chlorhydrate d'un isomère. Cette substance se produit d'après l'équation

$$\underbrace{2\,Az\,(CH)'''\,H\,Cl}_{\text{Chlorhydrate de formonitrile.}} + \underbrace{2\,C^2H^5.OH}_{\text{Alcool}}$$

$$= \underbrace{CH^5Az^2Cl}_{\text{Chlorhydrate de formodiamine.}} + \underbrace{C^2H^5Cl}_{\text{Éther chlorhydrique.}} + \underbrace{(CHO^2)C^2H^5}_{\text{Formiate d'éthyle.}}$$

Il se forme en même temps une certaine quantité de sel ammoniac due à ce qu'il est difficile d'obtenir de l'alcool absolument privé d'eau, mais surtout à ce que le nouveau chlorhydrate qui se produit se décompose avec facilité, sous l'influence du dissolvant et de l'élévation de température, suivant l'équation

$$CH^5Az^2Cl = AzCH + AzH^4Cl.$$

Le chlorhydrate de formodiamine [1] est une substance

[1] On a adopté, pour la base de ces sels, le mot de *formodiamine* parce que, comme on le verra, Strecker, qui avait découvert, en 1857, l'homologue supérieur, le nomma *acédiamine*.

incolore, cristalline, très-soluble dans l'eau, extrêmement hygrométrique, soluble dans l'alcool absolu. Elle fond à 80 degrés, mais des fusions répétées l'altèrent en la transformant en un corps visqueux. Longtemps abandonné à 100 degrés, elle se décompose peu à peu, suivant l'équation ci-dessus, et laisse un résidu de sel ammoniac.

Chauffé à 200 degrés environ le chlorhydrate de formodiamine brunit, dégage entre autres gaz de la méthylamine et laisse du chlorure d'ammonium.

Sa solution dans l'eau est neutre aux papiers, mais s'acidifie peu à peu.

On a essayé de séparer du chlorhydrate la base $C\,Az^2\,H^4 = \begin{matrix} Az\,(CH)''' \\ \| \\ Az\,H^3 \end{matrix}$ à l'état de liberté, par la potasse caustique; mais celle-ci, même à froid, dédouble la molécule; il se dégage de l'ammoniaque, et si, après avoir chauffé le mélange, on sature l'excès d'alcali par l'acide sulfurique étendu, si l'on reprend par l'alcool concentré, et si l'on évapore cette solution, on a du formiate de potasse sans trace de cyanure. Ce sel se conduit donc comme le ferait le chlorhydrate d'acide cyanhydrique primitif, où l'atome d'hydrogène de l'acide chlorhydrique aurait été remplacé par $Az\,H^4$. L'action de la potasse est exprimée par l'équation

$$Az^v \left\{ \begin{matrix} CH''' \\ Az\,H^4 \\ Cl \end{matrix} \right. + 2\,KHO = 2\,Az\,H^3 + (CHO^2)\,K + K\,Cl.$$

On pourra peut-être obtenir l'hydrate en agitant le chlorhydrate de formodiamine avec l'oxyde d'argent et l'eau.

Les sels de cette base s'obtiennent par double décomposition, avec les sels d'argent correspondants et le chlorhydrate de formodiamine.

Nitrate, $\left[Az \left\{ \begin{matrix} CH \\ Az\,H^4 \end{matrix} \right. \right] Az\,O^3 + n\,Aq.$ — A l'état de pureté il est incolore, et se présente en grands feuillets formés de

cristaux se rencontrant en losanges. Il fond avant 100 degrés et se prend alors en jolies aiguilles entre-croisées; il est un peu soluble dans l'alcool concentré et dans l'éther, souvent teinté de jaune par une impureté; il se décompose peu à peu à 100 degrés, en dégageant des vapeurs acides.

Sulfate, $\left[\mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH}\\ \mathrm{Az\,H^4}\end{matrix}\right.\right]^2\mathrm{SO^4} + n\,\mathrm{Aq}$. — C'est un sel blanc, très-déliquescent, bien cristallisé, parfaitement neutre, de goût salé et styptique.

Chloroplatinate, $\left[\mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH}\\ \mathrm{Az\,H^4}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.\right]^2, \mathrm{Pt\,Cl^4}$. — Il s'obtient aisément en ajoutant à la solution aqueuse du chlorhydrate un petit excès de chlorure platinique neutre. Il ne se forme pas de précipité, même dans une liqueur assez concentrée et par l'agitation. Mais en évaporant à l'étuve à 100 degrés, on obtient une belle cristallisation de cubo-octaèdres et de tétraèdres de couleur orangée, solubles dans l'eau, un peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'alcool éthéré, qui permet d'en séparer l'excès de chlorure platinique. Ce sel a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Expérience.	Calcul pour $2(\mathrm{CH^5Az^2Cl}), \mathrm{Pt\,Cl^4}$.
Az.....	39,87	39,40
Pt.....	10,80	11,20

Les petites différences tiennent à ce qu'il se produit toujours, sous l'influence de la chaleur, une certaine quantité de chlorure ammonique, dont le chloroplatinate salit légèrement le sel analysé, comme j'ai pu m'en assurer.

La formodiamine dont je viens de décrire ici quelques sels a la composition

$$\mathrm{CAz^2H^4} = \mathrm{CAz\,H} + \mathrm{Az\,H^3}:$$

c'est le cyanure d'ammonium ou un isomère de ce corps. Il était donc important de savoir si ce cyanure se conduit

en effet comme une base vis-à-vis des hydracides. Il devait d'ailleurs répugner moins de voir une base dans le cyanure d'ammonium que dans l'acide cyanhydrique lui-même. J'ai donc tenté l'expérience et fait passer sur du cyanure d'ammonium *récent* et *sec*, placé dans un tube horizontal, un courant d'acide chlorhydrique, lui-même bien exempt d'humidité; à la suite du cyanure un peu de carbonate de plomb était destiné à absorber l'acide chlorhydrique; un tube à dégagement se rendait dans un matras refroidi. J'ai recueilli dans ce récipient un liquide qui, examiné avec soin, s'est trouvé être de l'acide cyanhydrique, tandis qu'une bonne partie du cyanure d'ammonium a été transformée en chlorure. Remarquons en passant ce fait singulier : l'acide cyanhydrique est mis en liberté par l'acide chlorhydrique, qui peut contracter cependant combinaison avec lui ; mais j'ai dit plus haut que les deux corps à l'état gazeux n'ont pas de tendance à s'unir, ce qui explique que l'on puisse obtenir l'acide cyanhydrique par l'action du gaz chlorhydrique sur le cyanure mercurique légèrement chauffé et, dans cette expérience, sur le cyanure ammonique.

Ainsi la cyanure d'ammonium que j'ai employé se conduit comme un sel et non comme une base. Mais avant de conclure définitivement, remarquons que la formule CAz^2H^4 peut être représentée, soit par le symbole

$$Az\,(C\text{-}Az\,H^4)''',$$

qui est celui d'un vrai cyanure, où AzH^4 remplace H de l'acide cyanhydrique $Az\,(CH)'''$, soit par le symbole

$$Az\left\{\begin{array}{l} CH''' \\ Az\,H^3 \end{array}\right. \text{ qui revient à } \begin{array}{l} Az^v\,(CH)''' \\ \| \\ Az^v\,H^3 \end{array}$$

où les 2 atomes d'azote sont unis directement sans l'intermédiaire du carbone, et cette dernière formule représente une amine apte à donner le chlorhydrate

$$Az^v\left\{\begin{array}{l} CH \\ Az\,H.H \\ Cl \end{array}\right.$$

L'expérience précédente nous montre que le corps obtenu par la distillation sèche du prussiate jaune ou du cyanure de potassium avec le sel ammoniac, est bien du cyanure d'ammonium ; il se conduit sous l'influence des acides, comme tous les autres cyanures, et doit, par conséquent, être représenté par le premier de ces deux symboles $Az(C-AzH^4)'''$. Mais, des faits que je vais rapporter, il me semble résulter que le second composé existe aussi, et que le cyanure d'ammonium subit une isomérie très-intéressante. Si l'on dissout ce sel, récemment préparé, dans un peu d'eau, et qu'on distille immédiatement, le cyanure, bouillant à 36 degrés, se sépare aisément et cristallise dans son premier état. Mais si l'on conserve cette solution vingt-quatre heures à 10 ou 12 degrés, et qu'on veuille volatiliser alors le cyanure, on n'y peut plus parvenir, et la matière a subi une profonde modification ; elle brunit sous l'influence d'une faible chaleur et dégage beaucoup d'ammoniaque. Il en est de même si l'on conserve le cyanure d'ammonium, soit dans l'air sec, soit dans sa propre vapeur ; il subit rapidement une transformation qui le rend apte à se polymériser. Bien plus, au bout de quelques jours et pendant longtemps, il dégage, même sous une assez forte pression, beaucoup d'ammoniaque, et l'on finit par obtenir un résidu ulmique semblable d'apparences, sinon de composition, à celui que donne l'acide cyanhydrique. Il y a donc eu tendance de la molécule primitive $Az(C-AzH^4)$ au dédoublement dans les deux parties $AzCH$ et AzH^3, comme le prouvent le dégagement d'ammoniaque et la matière ulmique ; et la première phase de ce phénomène me paraît être le passage par l'isomère dont je parle, $Az\left\{\begin{matrix}CH\\AzH^3\end{matrix}\right.$, revenant à $\begin{matrix}Az(CH)'''\\ \|\\ AzH^3\end{matrix}$, qui réunit ses deux composants par les liens si faibles de l'azote, et qui, au point de vue du mode de saturation de l'azote, est au cyanure d'ammonium vrai ce que l'urée est au cyanate d'ammonium. On peut établir

en effet le parallèle suivant :

$$Az(C\text{-}AzH^4)''' \text{ correspondant à } Az(CO\text{-}AzH^4)''',$$

et

$$\begin{matrix} Az(CH)''' \\ \| \\ AzH^3 \end{matrix} \quad \text{ou } Az^2\left\{\begin{matrix} CH''' \\ H^3 \end{matrix}\right. \text{ correspondant à } Az^2\left\{\begin{matrix} CO'' \\ H^4 \end{matrix}\right.$$

C'est cette base $Az^2\left\{\begin{matrix} CH \\ H^3 \end{matrix}\right.$ (*formodiamine*), qui existe dans les sels que je viens de décrire (¹).

Comme le prouve l'analyse de son chloroplatinate, le chlorhydrate de formodiamine dérive d'une seule molécule d'ammoniaque (²). C'est le correspondant du chlorhydrate de formonitrile où H a été remplacé par AzH^4, et de même que l'on a par la chaleur

$$Az(CH)'''HCl = AzCH + HCl,$$

on a aussi

$$Az(CH)'''AzH^4Cl = AzCH + AzH^4Cl.$$

Il existe, en chimie organique, un bon nombre de corps jouant le rôle d'amines ou d'amides, et contenant deux ou plusieurs atomes d'azote. On a admis jusqu'à aujourd'hui, *à priori*, que ces corps devaient forcément contenir des radicaux polyatomiques, servant toujours de lien entre plusieurs restes AzH^2. Cette hypothèse s'est presque im-

---

(¹) W. Hofmann (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXII, p. 729) parlant de l'*acédiamine* de Strecker qu'il nomme *éthényldiamine* et qui est $Az\left\{\begin{matrix} (C^2H^3)''' \\ AzH^3 \end{matrix}\right.$, admet que son homologue inférieur est le cyanure d'ammonium connu $Az(C\text{-}AzH^4)$. On voit que ce n'est pas ce cyanure qu'il nomme, par analogie, *méthényldiamine*, mais l'isomère dont je parle qui répondrait à l'homologue de l'acédiamine.

(²) Ce n'est donc pas à proprement parler une diamine, et le nom de *formodiamine* est imparfait. Il est à regretter que le nom d'*acédiamine* donné depuis longtemps par Strecker à son homologue supérieur, nous ait pour ainsi dire imposé celui que nous avons adopté. Le nom d'*éthényldiamine* proposé par W. Hofmann pour la base de Strecker a le même inconvénient.

posée à tous les esprits comme conséquence du rôle qu'on attribue avec raison, le plus souvent, aux radicaux polyatomiques. Mais il existe toute une classe d'amides à plusieurs atomes d'azote, où les membres de la molécule me paraissent s'unir par les points d'attraction surnuméraires de l'azote, et qui peuvent ou bien ne pas contenir de radicaux polyatomiques, comme les diazotures à radicaux aromatiques sulfoconjugués, découverts par Gerhardt [diazoture de sulfophényle, cumyle, argent et hydrogène, — diazoture de sulfophényle, benzoïle, argent et hydrogène], ou comme les amides doubles, telles que la propiodiacétodiamide, que je décrirai dans la suite de ce travail (1), ou bien même contenir des radicaux polyatomiques. Parmi ces derniers, je citerai la base dont je viens de parler, l'acédiamine de Strecker, et peut-être l'urée elle-même $Az\left\{\begin{matrix} CO'' \\ AzH^4 \end{matrix}\right.$. Cette classe d'amides doubles se distingue de celle des diamines, non-seulement parce qu'elle ne s'unit qu'à une molécule d'hydracide, mais en même temps parce qu'elle se dédouble aisément, par l'action de la chaleur et des alcalis, en ammoniaque et azotures plus simples.

La *formodiamine* est le premier terme d'une série homologue dont on connaissait depuis longtemps le terme supérieur, resté inclassé jusqu'ici, dont Strecker avait obtenu le chlorhydrate en portant à 200 degrés en tube scellé le chlorhydrate d'acétamide (2). Il le nomma *acédiamine*. Ses sels et toutes leurs réactions sont absolument analogues à ceux de la formodiamine.

On produira sans doute la série tout entière de ces corps, soit par l'action de l'alcool absolu et de la chaleur sur les chlorhydrates des nitriles alcooliques, soit par la distillation sèche des chlorhydrates des amides, soit en faisant agir les chlorures de phosphore sur les amides.

---

(1) Voir *Action des acides organiques sur les divers nitriles*.

(2) Strecker, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIII, p. 328 (1857).

Bromhydrate de formonitrile, $2\,Az(CH)''', 3\,HBr$ [1].

Ce corps se produit comme le chlorhydrate d'acide cyanhydrique en faisant passer un courant de gaz bromhydrique dans l'acide cyanhydrique refroidi avec soin. La température s'élève, et il se forme, au bout d'un certain temps, un dépôt léger, blanc ou un peu coloré, qui, desséché un instant dans le vide à 30 degrés, a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Expérience.	Théorie pour 2 CH Az, 3 H Br.
C.....	7,59	8,08
H.....	1,909	1,68
Az.....	9,32	9,43
Br.....	80,61	80,80

C'est donc un sesquibromhydrate. La formule CH Az, H Br, correspondant au chlorhydrate, demande : C = 11,11 ; H = 1,85 ; Az = 17,96 ; Br = 74,07 ; on a donc eu tort d'attribuer à ce corps cette dernière composition [2].

Le bromhydrate d'acide cyanhydrique est un corps blanc, cristallin, sans odeur, volatil au-dessus de 100 degrés, non sans se dédoubler partiellement en ses deux composants, extrêmement hygrométrique et altérable à l'air qui le fait passer rapidement à une couleur brune due à la mise en liberté du brome. L'eau le décompose à la façon du chlor-

---

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, n° d'octobre 1867.

(2) Pendant que je faisais ces travaux, un autre chimiste publiait deux mois après moi, qu'il avait obtenu avec l'acide cyanhydrique un bromhydrate et un iodhydrate ; mais tandis que je m'étais borné à donner (*Bulletin de la Société Chimique*, t. IV, p. 89) l'analyse du second et à annoncer l'existence du premier, l'auteur dont je parle publiait l'analyse de celui-ci, d'où résulterait la composition C Az H, H Br : je dois ici relever cette erreur. En même temps, le même chimiste niait l'existence du chlorhydrate C Az H, H Cl que je produisis quelques mois après. [*Voir* mon Mémoire, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXI, p. 380 (28 août 1865), et le Mémoire, même Recueil, même vol., p. 643 (16 octobre 1865).]

hydrate, en donnant de l'acide formique, du bromhydrate d'ammoniaque et de l'acide bromhydrique. L'alcool agit dans le même sens ; il est insoluble dans l'éther.

Traité par l'ammoniaque, il donne du cyanure et du bromure d'ammonium.

Si l'on vient à broyer le bromhydrate d'acide cyanhydrique sec avec l'oxyde de cuivre froid, celui-ci dégage d'abord une certaine quantité d'acide cyanhydrique, réaction intéressante qui dénote bien le rôle basique du formonitrile,

$$2[2CHAz, 3HBr] + 3CuO = 2CuBr^2 + 4CHAz + 3H^2O;$$

en même temps, une partie de l'acide cyanhydrique semble s'oxyder, on sent l'odeur de l'acide cyanique, et il se produit un sel violet de cuivre qui nous a paru être le cyanurate basique, doué de cette couleur caractéristique ; toutefois l'analyse n'en a pas été faite.

Iodhydrate de formonitrile, $Az(CH)''', HI$ (1).

On obtient ce corps soit en faisant arriver un courant d'acide cyanhydrique gazeux dans un ballon préalablement rempli d'acide iodhydrique sec, soit, ce qui vaut mieux, en faisant arriver ce dernier gaz à la surface du formonitrile liquide fortement refroidi. La réaction est des plus vives, l'acide iodhydrique s'unit à l'acide cyanhydrique anhydre, comme il le ferait avec l'éthylamine, et la liqueur se solidifie bientôt.

On obtient ainsi une masse cristalline qu'on porte à 40 ou 50 degrés, puis quelques instants dans le vide, pour chasser l'excès d'acide cyanhydrique. Le corps est alors parfaitement pur et presque incolore.

Son analyse a donné les résultats suivants :

---

(1) *Bulletin de la Société Chimique,* t. IV, p. 82 et 88 (juillet 1865), et *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXI, p. 380.

	I.	II.	III.	Théorie pour CHAz, HI.
C.....	7,41	»	»	7,70
H.....	1,43	»	»	1,29
Az.....	8,91	8,1	»	9,08
I.....	82,50	»	82,76	81,93

C'est un corps solide, en cristaux blancs, paraissant appartenir au système rhomboédrique, brunissant rapidement à l'air, très-hygrométrique, de saveur salée et acide, soluble dans l'alcool absolu sans se décomposer instantanément à froid, soluble dans l'eau qui lui fait subir une rapide altération, insoluble dans l'éther.

Chauffé, il se détruit subitement comme par une sorte d'explosion, en dégageant de l'iode et donnant des vapeurs cyanhydriques.

Par l'action de la chaleur, l'eau et l'alcool le décomposent rapidement à la façon du chlorhydrate correspondant; toutefois sa stabilité dans ces dissolvants est plus grande.

L'acide azotique le détruit instantanément en en dégageant l'iode.

L'azotate d'argent précipite de sa solution aqueuse tout l'iode à l'état d'iodure. A sec, le mélange des deux sels s'échauffe au point qu'il peut prendre feu. Dans les mêmes conditions l'acétate d'argent sec donne de l'iodocyanure d'argent et de l'acide acétique.

La potasse caustique, en solution alcoolique, forme avec l'iodhydrate de formonitrile de l'ammoniaque, du formiate, du cyanure et de l'iodure de potassium.

L'éthylate de sodium, en solution alcoolique, donne de l'iodure de sodium, mais pas d'ammoniaque. Si l'on distille la liqueur, celle-ci laisse un résidu très-altérable et très-azoté.

C'est en tâchant de produire la phosphocyanamine par l'action de l'hydrogène phosphoré sur l'iodure de cyano-

gène, que j'ai observé pour la première fois la production de l'iodhydrate d'acide cyanhydrique, qui m'a amené à étudier les propriétés et la constitution des autres nitriles.

COMBINAISON DES ACIDES OXYGÉNÉS AVEC LE FORMONITRILE.

Les acides oxygénés, tant minéraux qu'organiques, ne s'unissent pas directement à la température ordinaire ni à 100 degrés au formonitrile pour donner des corps correspondants à ceux que l'on vient d'étudier. Les nitriles en en effet sont, par leurs fonctions, des azotures comparables aux amides, mais à radical d'acide désoxygéné, et, quoique différents par là des amides, ils s'en rapprochent à plusieurs égards, entre autres par l'instabilité des combinaisons qu'ils peuvent donner avec les hydracides, par la difficulté de les unir aux oxacides, et par l'impossibilité de leur faire contracter combinaison avec les iodures ou les bromures alcooliques. Cette dernière propriété les éloigne des amines dont ils ont la constitution mécanique.

Acide sulfurique [1]. — Le mélange de cet acide avec l'acide cyanhydrique se fait aisément; il n'y a aucune élévation de température, aucune combinaison, même au bout de plusieurs jours. Mais si l'on vient à placer ce mélange à 30 ou 35 degrés, il ne tarde pas à brunir; quand on ouvre le tube scellé, il se dégage des torrents d'acides sulfureux et carbonique. L'équation de la réaction terminale est la suivante :

$$2CHAz + 5(SO^4)H^2 = 2CO^2 + 5SO^2 + 6H^2O + 2Az.$$

N'ayant pu réussir à obtenir directement la combinaison, on a essayé des moyens indirects. De l'acide sulfurique parfaitement monohydraté a été ajouté à du chlorhydrate de formonitrile. La réaction est très-nette. Le gaz

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 412.

chlorhydrique est déplacé; la masse reste parfaitement incolore et transparente, elle est de consistance visqueuse. On chasse par le vide la plus grande partie de HCl. On s'est assuré qu'il n'y a pas trace d'acide carbonique, sulfureux ou cyanhydrique, mis en liberté par l'action de l'acide sulfurique.

La substance transparente semi-fluide ainsi obtenue est fortement acide (elle contient un peu de HCl libre). On a attendu vainement des mois entiers sa cristallisation.

Ce corps nous paraît être le sulfate d'acide cyanhydrique; en effet, traité par l'eau, il donne avec elle de l'acide formique et du sulfate d'ammoniaque; par l'alcool il présente les mêmes phénomènes que le chlorhydrate; il se dissout, puis si l'on chauffe légèrement, il donne aussi de l'éther formique, et un sulfate dont les propriétés sont celles du sulfate de formodiamine. Mais la pureté douteuse de ce produit et la grande difficulté qu'on a rencontrée à l'obtenir dans un état digne de l'analyse, ne nous ont pas invité à en pousser plus loin l'étude.

Acides organiques [1]. — Les acides gras n'agissent ni à froid ni à 100 degrés sur l'acide cyanhydrique; leur action ne commence qu'à une plus haute température. Si l'on chauffe en tube scellé vers 200 degrés un mélange d'acides acétique et cyanhydrique, quel que soit le nombre d'heures, une faible portion des deux corps réagit. En ouvrant le tube il se dégage de l'oxyde de carbone, et l'on obtient, en rectifiant le produit, une liqueur dont le point d'ébullition s'élève brusquement à 200 degrés. Vers 215 degrés le thermomètre reste stationnaire, et l'on obtient un beau produit, qui cristallise bientôt, fond vers 75 degrés et n'est autre que l'acétamide, comme il résulte de ses points de fusion et d'ébullition, ainsi que de son analyse :

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 1255 (séance du 21 décembre 1868).

	Expérience.	Théorie pour $Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\H^2\end{matrix}\right.$.
C.....	39,85	40,67
H.....	9,02	8,47

Toutefois, en poussant la distillation dans le vide partiel de 2 centimètres de mercure jusqu'à 140 degrés, les liqueurs qui passent si on les distille de nouveau donnent à la fois de l'oxyde de carbone, de l'acide cyanhydrique et de l'acide acétique, qui indiquent la présence d'une petite quantité d'acétoformiamide :

$$\underbrace{2Az\left\{\begin{matrix}CHO\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Acétoformiamide.}} = \underbrace{2Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{Acétamide.}} + \underbrace{C^2H^3O.OH}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{AzCH}_{\text{Formonitrile.}} + \underbrace{CO}_{\text{Oxyde de carbone.}}$$

La réaction de l'acide acétique sur le formonitrile paraît donc se passer en deux phases; il se produit d'abord de l'acétoformiamide :

$$\underbrace{AzCH}_{\text{Formonitrile.}} + \underbrace{C^2H^3O.OH}_{\text{Acide acétique.}} = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}CHO\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Acétoformiamide.}}$$

Et l'acétoformiamide, étant instable à 200 degrés, se détrui partiellement, suivant l'équation précédente, pour donne l'acétamide : de là la production d'oxyde de carbone.

On observe en même temps un dégagement d'acide cyan hydrique, qui se forme par le dédoublement pur et simpl de l'acétoformiamide en ses deux composants :

$$Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\CHO\\H\end{matrix}\right. = AzCH + C^2H^4O^2,$$

observation qui démontre que dans ces amides mixtes l

rôle de la molécule d'acide surajouté est bien le même que celui de l'eau dans les amides, l'un et l'autre se dédoublant de la même manière en leurs composants.

On a fait aussi réagir l'acide acétique cristallisable sur le chlorhydrate d'acide cyanhydrique; celui-ci s'y dissout parfaitement sans décomposition, mais si l'on chauffe vers 50 degrés, une grande quantité d'acide chlorhydrique se dégage. Il se sépare d'abord de petits cristaux cubiques sans la moindre modification cristalline, qui ne sont autres que du chlorhydrate d'ammoniaque, qui cristallise sous cette forme dans l'acide acétique, comme on s'en est assuré directement. En distillant le liquide qui baigne ces cristaux, une nouvelle quantité s'en sépare, tandis que le point d'ébullition monte d'une manière continue jusqu'au-dessus de 210 degrés, en donnant de l'oxyde de carbone. On a analysé le produit qui passe à 180 degrés. Voici les résultats :

	Expérience.	Théorie pour $Az\left\{\begin{matrix}CHO\\H^2\end{matrix}\right.$.	Théorie pour $Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\H^2\end{matrix}\right.$.
C.....	31,55	27,91	40,67
H.....	7,57	6,98	8,47

Sa composition est donc intermédiaire entre celle de la formiamide et celle de l'acétamide. Saponifié par la potasse, ce corps donne à la fois du formiate et de l'acétate; c'est donc un mélange des deux corps précédents dont il est aisé d'expliquer la production. Il se forme d'abord de l'acétoformiamide suivant l'équation

$$Az(CH)''', HCl + C^2H^3O.OH = Az\left\{\begin{matrix}CHO\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right. + HCl$$

et l'acétoformiamide donne en se décomposant, par la distillation, l'acétamide et l'oxyde de carbone.

COMBINAISONS DU FORMONITRILE AVEC DIVERS AUTRES COMPOSÉS.

On a fait quelques autres essais pour établir la fonction de *nitrile* de l'acide cyanhydrique, et son type ammoniaque à radical triatomique dérivant d'un acide.

On sait que l'ammoniaque s'unit au protochlorure de phosphore, et que le nitrile propionique se combine aussi à ce corps, et à d'autres composés analogues (chlorures d'étain, de titane, etc.). On a toutefois vainement tenté d'unir le formonitrile au chlorure phosphoreux. Ces deux corps ne se mélangent pas, et n'ont d'action l'un sur l'autre à aucune température de zéro à 220 degrés, quel que soit leur temps de contact. J'en dirai autant des iodures alcooliques qu'on n'a pu souder au formonitrile dans les mêmes limites de température : expériences négatives, mais qui n'en donnent pas moins de nouvelles preuves que les fonctions de cet azoture l'éloignent beaucoup des amines dont il possède cependant le type mécanique AzR'''. Mais on s'est demandé si cette constitution ne lui permettrait pas, à la façon de l'ammoniaque, de s'unir directement aux aldéhydes, pour donner des aldéhydates d'acide cyanhydrique analogues aux aldéhydates d'ammoniaque. C'est ce qui s'est en effet vérifié dans certains cas.

Aldéhydate d'acide cyanhydrique, $CHAz, C^2H^4O$ [1].

Lorsqu'on mêle 1 molécule d'aldéhyde ordinaire récente et bien sèche à 1 molécule d'acide cyanhydrique, les deux composés se dissolvent sans réagir, et l'action de la chaleur à 100 degrés ou au-dessus ne peut hâter leur combinaison.

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 414 (1867) : le travail sur l'*aldéhydate d'acide cyanhydrique* a été fait en commun avec M. *Maxwel Simpson*.

Mais si on laisse ces corps en contact pendant huit à dix jours à une température de 25 à 30 degrés, leur union se produit petit à petit, quoique la liqueur reste parfaitement transparente et le plus souvent incolore. Soumise alors à la distillation, elle commence à bouillir vers 160 degrés et passe presque entièrement de 174 à 185 degrés, avec un point d'ébullition constant entre 182 et 184 degrés.

Mais si l'on redistille le liquide recueilli à cette température, on s'aperçoit alors qu'une grande partie repasse de 40 à 60 degrés, et qu'il s'est formé, par la vaporisation ménagée du corps bouillant à 182 degrés, un mélange contenant, avec une petite quantité de celui-ci, une notable proportion des corps générateurs, proportion qui diminue beaucoup si l'on pousse vivement la distillation.

Ce liquide ainsi dissocié, à la température même de son point d'ébullition, bout de nouveau à 183 degrés après quelques jours, si on l'abandonne à lui-même.

La partie distillant rapidement à 180 degrés et celle qui passe à 183-184 degrés ont été analysées et ont donné les résultats suivants :

	Produit bouillant à 180°.	Produit bouillant à 183-184°.	Théorie pour $CHAz, C^2H^4O$.
C.....	49,78	51,70	50,71
H.....	7,44	7,64	7,04
Az.....	20,42	»	19,83

Ces analyses prouvent que notre corps résulte de l'union directe, et on pourrait presque dire de la juxtaposition, de 1 molécule d'acide cyanhydrique à 1 molécule d'aldéhyde, et que son vrai point d'ébullition est intermédiaire entre 180 et 184 degrés.

Des essais faits avec des quantités relatives différentes d'acide cyanhydrique et d'aldéhyde nous ont démontré qu'il se produit toujours le même corps, quels que soient le temps de contact et la température, pourvu qu'elle soit supérieure à 20 degrés et inférieure à 100 degrés. Si l'on opère pendant

l'hiver à une température ambiante variant aux alentours de zéro, on n'observe plus la production de la combinaison ci-dessus. Sous l'influence du froid, aidé de l'action de l'acide cyanhydrique, l'aldéhyde se polymérise. En effet, quand on distille après que la majeure partie du formonitrile est passée, le thermomètre monte rapidement vers 120 degrés. On observe un point d'ébullition constant vers 125 à 127 degrés. Ce liquide recueilli et refroidi se prend en une masse de cristaux, fondant à 12 degrés, distillant à 127 degrés, qui ne sont autres que la *paraldéhyde* sur laquelle l'acide cyanhydrique n'a pas d'action.

Nous fondant sur la production synthétique du corps $CAzH, C^2H^4O$, ainsi que sur l'analogie de l'acide cyanhydrique avec l'ammoniaque, nous nommerons ce composé *aldéhydate d'acide cyanhydrique.*

L'aldéhydate d'acide cyanhydrique est un liquide incolore, d'aspect huileux, d'odeur légère, rappelant celle des deux générateurs, de saveur amère et âcre; il ne cristallise pas à 21 degrés, mais devient alors sirupeux et épais. Il peut subir assez longtemps l'action de la chaleur à 150 degrés, sans s'altérer ni se dissocier notablement, mais à 180 degrés sa tendance à se dédoubler devient assez grande, et l'on doit pousser activement la distillation pour empêcher la décomposition d'une partie considérable. Il est soluble dans l'eau et l'alcool absolu en toutes proportions; l'air et le temps ne paraissent pas avoir d'influence sur lui. Chauffé en présence de l'eau à 150 degrés pendant trois à quatre heures, l'aldéhydate d'acide cyanhydrique reste inaltéré et peut en être séparé par distillation.

La potasse caustique le dédouble d'abord en ses deux composants, produit du cyanure de potassium, dégage ensuite de l'ammoniaque et donne de la résine d'aldéhyde.

Le gaz ammoniac se dissout en assez forte proportion à — 10 degrés, dans l'aldéhydate d'acide cyanhydrique. Il commence à réagir déjà à la température ambiante. Si l'on

scelle le tube qui contient le cyanhydrate saturé à —10 degrés, et qu'on le porte dans l'eau bouillante, le gaz ammoniac est absorbé en majeure partie, et la liqueur, privée de l'excédant du gaz alcalin, laisse un corps sirupeux, jaunâtre, soluble dans l'eau et l'éther, de saveur amère, d'odeur faible, se volatilisant déjà partiellement à 100 degrés, et qui possède une réaction alcaline. Traité par l'acide chlorhydrique, ce sirop se prend en masse cristalline de chlorhydrate ; ce sel, traité par le chlorure platinique, donne un précipité assez soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool éthéré.

Malheureusement les analyses du chloroplatinate de cette base très-altérable, qui paraît être fort complexe, n'ont pas été assez concordantes pour que nous puissions avec quelque confiance en donner ici les résultats.

L'ammoniaque aqueuse paraît réagir de la même manière que le gaz alcalin sec.

La synthèse de l'alanine par l'aldéhydate d'ammoniaqne additionné d'acides cyanhydrique et chlorhydrique en présence de l'eau, et celle de l'acide lactique par l'ébullition d'une solution aqueuse de ces derniers acides avec l'aldéhyde ordinaire, rendaient très-probable que l'aldéhydate d'acide cyanhydrique représentât le terme intermédiaire des précédentes réactions qui doivent, selon nous, se passer en deux phases, dont la première consiste dans la production de l'aldéhydate d'acide cyanhydrique, et avait échappé jusqu'ici. Pour le démontrer, on a fait réagir l'acide chlorhydrique sur l'aldéhydate d'acide cyanhydrique pur. Cet acide en solution aqueuse concentrée attaque vivement notre composé, mais on peut aisément modérer la réaction en ne mélangeant les deux corps qu'au-dessous de zéro. Si on laisse alors le matras ouvert qui les contient se réchauffer peu à peu, la liqueur ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline.

Ce mélange, additionné alors d'eau, évaporé à sec, repris

par l'alcool absolu, filtré, et la solution évaporée encore au bain-marie, a donné un résidu sirupeux, coloré, qui, étendu d'eau et traité par un excès d'oxyde de zinc pur, a laissé déposer, après filtration, de jolis cristaux prismatiques, incolores, d'un sel de zinc que l'on a desséché avec grand soin, et reconnu pour être du lactate, d'après l'analyse suivante :

	Expérience.	Théorie pour $C^3H^5Zn'O^3$.
C.....	29,84	29,63
H.....	4,52	4,13
Zn.....	26,77	26,75

La réaction de l'acide chlorhydrique aqueux se passe donc d'après l'équation

$$CHAz, C^2H^4O + HCl + 2H^2O = AzH^3, HCl + C^3H^6O^3.$$

L'insolubilité de notre lactate de zinc dans l'alcool, sa non-altération à 150 degrés et sa forme cristalline nous permettent de conclure que nous avons obtenu l'acide lactique de fermentation, et non l'acide sarcolactique. L'action de la potasse et de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhydate d'acide cyanhydrique, ainsi que le dédoublement de ce corps en ses deux composants, prouvent qu'il est isomère et non identique avec la monocyanhydrine du glycol de M. Vislicenus.

Nous avons essayé de prendre la densité de vapeur de notre combinaison, mais sa résinification au-dessus de 200 degrés nous a empêché de la déterminer avec fruit. Si du poids de la vapeur contenue dans le ballon à densité, on extrait celui du corps résineux qui s'y dépose, on obtient, très-approximativement, par le calcul, la densité de vapeur de l'acide cyanhydrique. Il nous paraît bien évident, d'après la décomposition de notre corps en acide lactique, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, et son facile dédoublement par la chaleur en acide cyan-

hydrique et aldéhyde ordinaire, qu'il est le résultat de l'union d'une seule molécule de chacun des deux composants, et non de l'acide cyanhydrique avec l'élaldéhyde ou la paraldéhyde, auxquels, du reste cet acide ne s'unit pas.

L'aldéhydate d'acide cyanhydrique est un des exemples les plus nets d'une combinaison organique que la chaleur dédouble exactement en ses deux composants à la température même de son point d'ébullition, et que l'action prolongée du temps reproduit rapidement à la température ambiante.

L'union de l'aldéhyde à l'acide cyanhydrique est-elle un fait isolé ? ou bien, comme pour l'ammoniaque, la combinaison du formonitrile aux aldéhydes est-elle une réaction susceptible de généralisation? Je rappellerai ici que les aldéhydes à cinq, six, sept atomes de carbone ne s'unissent plus que très-difficilement à l'ammoniaque. Il en a été de même avec l'acide cyanhydrique. Quoique je n'aie pu consacrer assez de temps à compléter ces expériences, je rapporterai toutefois les faits observés qui ne manquent pas d'un certain intérêt.

Aldéhyde valérique et formonitrile. — L'aldéhyde valérique pure, bouillant vers 97 degrés, se mélange aisément à l'acide cyanhydrique ; à la température ordinaire, l'action de ces deux corps ne se produit que petit à petit. Au bout de plusieurs mois on a distillé. Il passe d'abord une certaine quantité d'acide et d'aldéhyde non combinés ; arrivé vers 163 degrés, un tiers environ du volume total distille sans que la température varie notablement, mais en même temps on sent vivement l'odeur de l'acide cyanhydrique, et si l'on fractionne cette partie, on voit qu'elle s'est de nouveau dédoublée en ses deux composants primitifs, à la façon de l'aldéhydate ci-dessus décrit.

Si l'on chauffe l'aldéhyde valérique cinq à six heures à 120 degrés avec le formonitrile, puis qu'on redistille après

deux jours, une notable partie du liquide passe à la température de 165 degrés. Redistillée, cette portion présente le phénomène de dissociation dont nous venons de parler, une bonne partie repasse de 30 à 40 degrés : c'est de l'acide cyanhydrique, et l'aldéhyde valérique régénérée distille ensuite de 100 à 110 degrés.

On ne saurait donc douter, d'après cette expérience, si analogue à celle déjà décrite ci-dessus pour l'aldéhydate ordinaire d'acide cyanhydrique, que l'aldéhyde valérique ne donne une combinaison semblable, mais d'une instabilité telle quand on la distille, qu'il est bien difficile de l'isoler à l'état de pureté suffisante pour en faire l'analyse et l'étude. Le cyanhydrate de valéraldéhyde représente la première phase de la production de la leucine, qu'il donne en s'unissant à une molécule d'eau :

$$C^5H^{10}O, CHAz + H^2O = \underbrace{C^6H^{13}AzO^2}_{\text{Leucine.}}.$$

Aldéhydes œnanthylique et caprylique et acide cyanhydrique. — Les deux aldéhydes œnanthylique et caprylique bien pures ont été aussi mélangées d'acide cyanhydrique anhydre, et distillées après être restées en contact plusieurs mois, à la température ambiante. On n'a, dans chaque cas, obtenu que fort peu de liquide passant au-dessus du point d'ébullition de ces aldéhydes. L'un et l'autre des mélanges précédents ont été à plusieurs reprises chauffés successivement aux températures de 100, 150, 180 degrés, pendant quelques heures ; ils ont chaque fois laissé une très-minime portion, d'odeur vive et aromatique, bouillant plus haut que les aldéhydes elles-mêmes. Cette partie contenait de l'azote. Dans tous ces cas, on peut voir que la réaction marche dans le même sens, mais que la tendance à la combinaison devient de plus en plus faible.

On dira donc, pour conclure, que l'acide cyanhydrique, comme l'ammoniaque, possède la propriété de

s'unir aux aldéhydes en donnant des composés instables, qui se dissocient à la température de leur point d'ébullition, pour se recombiner ensuite peu à peu avec le temps, mais que cette tendance à la combinaison est, comme pour l'ammoniaque, d'autant plus faible qu'elle s'exerce entre le formonitrile et les aldéhydes de plus en plus riches en carbone.

Aldhéydes polymères et acide cyanhydrique. — On pouvait se demander enfin si les aldéhydes polymères s'unissent aussi à l'acide cyanhydrique. On a tenté la combinaison de cet acide avec deux aldéhydes condensées : la paraldéhyde ordinaire et l'aldéhyde divalérique.

La paraldéhyde $(C^2H^4O)^3$, bouillant à 127 degrés, laissée pendant quatre mois environ à la température ambiante, en contact avec un excès d'acide cyanhydrique qui la dissout, a donné une petite quantité d'aldéhydate ordinaire d'acide cyanhydrique $C^2H^4O,CHAz$, mais elle ne s'unit pas directement au formonitrile. On a pensé que l'on réussirait peut-être, en plaçant leur mélange plusieurs jours à 50 ou 60 degrés. Il n'en est rien [1]. La combinaison ne se produit pas davantage à 140 degrés.

L'aldéhyde divalérique $(C^5H^{10}O)^2$ sur laquelle on a encore essayé l'action de l'acide cyanhydrique, avait été obtenue [2] en faisant agir l'acide phosphorique anhydre sur l'aldéhyde valérique ordinaire. C'est un corps bouillant de 185 à 190 degrés, d'odeur analogue à celle de l'aldéhyde valérique, mais moins vive, et auquel la densité de vapeur assigne la formule précédente. Après avoir, six à sept mois, laissé agir sur elle l'acide cyanhydrique, on a distillé. Les deux liquides mélangés se sont séparés chacun avec leur point d'ébullition primitif. Leur union ne se

---

(1) On a cependant remarqué un point d'ébullition constant vers 100 degrés. Le liquide séparé et redistillé dégage de l'acide cyanhydrique.

(2) Par M. Louguinine.

produit pas davantage quand on les chauffe plusieurs heures à 100, 120 et 150 degrés.

On peut donc dire que l'acide cyanhydrique ne paraît pas contracter de combinaisons avec les aldéhydes condensées. On sait qu'il en est de même pour l'ammoniaque.

Avant de quitter l'histoire de l'acide cyanhydrique, je rapporterai ici les essais tentés pour obtenir des polymères de ce corps ([1]) et pour m'expliquer la nature des produits dits *azulmiques*, dans lesquels il se transforme souvent.

Acides polycyanhydriques.

J'ai fait plusieurs expériences pour obtenir des polymères définis de l'acide cyanhydrique. Cette importante question me paraissait être en effet le premier pas à tenter dans l'étude des transformations de cet acide, et des combinaisons azulmiques. Pour cela on a déjà dit qu'on avait fait réagir deux solutions dans l'alcool très-concentré de cyanure de potassium et de chlorhydrate d'acide cyanhydrique. On n'obtient pas de précipité de chlorure de potassium, mais la liqueur renferme un produit azoté éminemment altérable. Cette instabilité des produits de la réaction, en présence des dissolvants, m'a fait songer à n'employer que des corps à l'état sec. Pour cela j'ai fait agir le chlorhydrate d'acide cyanhydrique sur le cyanure d'argent. En chauffant légèrement le mélange de ces deux corps, il s'établit une réaction, la masse jaunit à peine, et il se dégage une vapeur qui, condensée et examinée avec soin, s'est trouvée être de l'acide cyanhydrique ordinaire ; il reste dans le matras du chlorure d'argent. La réaction est

---

([1]) On verra, dans la deuxième Partie de ce travail, que la théorie et l'expérience s'accordent à montrer qu'il paraît ne pas pouvoir exister d'isomère proprement dit ayant la formule AzCH sans condensation.

donc très-simple :

$$AzCH, HCl + AzCAg = 2AzCH + AgCl.$$

Il n'en est pas de même (et c'est encore ici le cas d'appeler l'attention sur les phénomènes thermiques qui accompagnent les réactions, et sur l'insuffisance de nos théories actuelles), il n'en est pas de même si l'on prend, non plus le chlorhydrate, mais l'iodhydrate d'acide cyanhydrique. Si l'on broie ce dernier corps avec du cyanure d'argent et qu'on chauffe ce nouveau mélange, bien avant 100 degrés il s'établit une vive réaction ; il se dégage à peine un peu d'acide cyanhydrique ordinaire, mais le tout se prend en une masse dure et solide, brunissant si l'on a agi sans précaution, de couleur grise si l'on modère la réaction, composée de deux substances bien distinctes, l'une, jaune-verdâtre, qui n'est autre que l'iodure d'argent ; l'autre, grise, riche en carbone et en azote. Si l'on considère que, sauf un peu d'acide cyanhydrique, il ne se produit dans cette réaction aucun gaz, et qu'il se forme l'iodure d'argent, il est nécessaire d'admettre que cette substance grise est un polymère de l'acide cyanhydrique formé d'après l'équation

$$nCHAz, HI + nCAgAz = nAgI + (CHAz)^n,$$

où n reste indéterminé.

Cette substance, une fois produite, jouit d'une grande stabilité. On peut la chauffer jusqu'à 180 degrés sans l'altérer. Mais insoluble qu'elle est dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'eau, etc., nous nous sommes arrêté dans ces recherches.

Il en résulte toutefois qu'il nous paraît exister des polymères de l'acide cyanhydrique. Les termes les moins condensés sont éminemment altérables, au moins dans les liqueurs alcalines ; les termes plus condensés jouissent de plus de stabilité. On peut les rapprocher du paracyanogène, qui est, comme l'a démontré Jonhston, un polymère très-condensé du cyanogène.

Azulmines (*acide azulmique*) [1].

Ce nom, qui a été donné à la substance brune dans laquelle se transforme spontanément l'acide cyanhydrique prétendu anhydre et pur, ou lorsqu'on chauffe à 100 degrés ce corps avec de l'eau, a été aussi appliqué à divers autres produits, et en général à toutes les matières brunes solubles ou insolubles que forment le cyanogène et ses composés en présence de l'eau, de l'alcool, de la potasse, de l'ammoniaque. Nous ne parlerons ici que des matières qui dérivent de l'acide cyanhydrique. On sait que la production des composés azulmiques et la connaissance de leur constitution sont demeurées l'écueil des chimistes. On voudra donc bien tenir compte de la difficulté d'une telle étude, et ne pas attendre, pour le moment, une solution complète de cette délicate question.

On a dit ailleurs (*voir* Formonitrile : *préparation par le cyanure de mercure*) que deux conditions sont nécessaires pour que le formonitrile se transforme en acide azulmique : la présence d'un peu d'eau et d'une trace d'ammoniaque ou d'un alcali ; et on a expliqué comment ces deux substances peuvent se trouver ou ne pas se trouver dans l'acide cyanhydrique provenant du cyanure de mercure ; comment peut se produire ainsi ou ne pas se produire sa transformation dite spontanée, et comment agit pour l'empêcher une petite quantité d'un acide quelconque ; on a dit, enfin, que le cyanure d'ammonium $AzC\text{-}AzH^4$ subit au bout de très-peu de temps un changement isomérique qui le transforme en

---

[1] Proust, *Annales de Chimie*, t. LX, p. 233. — Gay-Lussac, *ibid.*, t. XCV, p. 158. — Johnston, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXII, p. 280, et *Schweigger's Journal*, t. LVI, p. 341. — P. Boulay, *Journal de Pharmacie*, 2e série, t. XVI, p. 180. — Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*. — Pelouze et Richardson, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXVI, p. 63. — Spencer, *Journal für prackt. Chemie*, t. XXX, p. 478. — Thaulow, *ibid.*, t. XXXI, p. 228. — H. Delbruck, *ibid.*, t. XLI, p. 161.

un corps très-instable

$$\begin{array}{c} AzCH \\ \| \\ AzH^3 \end{array}$$

qui est le premier terme de la série des corps de plus en plus complexes que peut fournir l'acide cyanhydrique en remplaçant AzH^3 dans ce premier terme.

Nous connaissons donc déjà, par ce qui précède, les causes qui produisent ce phénomène étrange et inconstant de la transformation, dite spontanée, de l'acide cyanhydrique. Reste maintenant à connaître la nature du corps ou des corps complexes qui se forment.

Les formules, en apparence les plus contradictoires, ont été données à l'acide azulmique. P. Boulay le représente par $C^5Az^4H^2$; Johnston par $C^3H^6Az^4O^2$; Delbruck, qui s'en est occupé le dernier, par $C^4H^2Az^4O$ (1). Bien plus, chaque auteur varie dans la description de ses propriétés. Gay-Lussac, et plusieurs autres avec lui, disent que cet acide est partiellement soluble dans l'eau; P. Boulay et d'autres chimistes affirment qu'il ne l'est pas.

Je puis donner d'abord la raison de cette contradiction. Quand l'acide azulmique est récent, qu'il dégage encore de l'ammoniaque, sa polymérisation est moins avancée, et il est toujours en partie soluble; s'il est très-ancien et complétement transformé, il n'est plus soluble dans l'eau pure, mais seulement partiellement dans l'eau alcalisée. Ayant observé ce fait, et voulant agir sur le produit ultime de ces transformations, qui ne se passent que petit à petit, j'ai pris de l'acide azulmique, provenant de l'acide cyanhydrique du cyanure de mercure et préparé depuis plus de dix années.

Quand on examine la masse noir-rougeâtre qui s'est formée, on la trouve composée de diverses couches, dont quelques-unes sont souvent cristallines. Cette masse se

(1) Toutes ces formules sont ramenées à $C = 12$.

compose tout au moins de cinq parties : 1° une portion volatile à 100 degrés, qui contient un peu d'eau, d'ammoniaque et de cyanure d'ammonium ($12^{gr},785$ ont, à 110 degrés, perdu $0^{gr},295$, soit 2,208 pour 100); 2° une partie soluble dans l'alcool à 99 degrés, donnant une solution rousse qui cristallise en houppes : la quantité en est minime ; 3° une portion soluble dans la potasse assez étendue, qu'on sépare par filtration : on en obtient une solution très-brune qui précipite au bout de quelque temps par l'acide chlorhydrique en flocons légers, et laisse en solution un ou plusieurs corps azotés ; 4° une partie considérable insoluble dans la potasse étendue, soluble à froid dans la potasse concentrée, dans l'acide azotique du commerce, dans l'acide sulfurique : ces diverses solutions sont précipitées par une grande quantité d'eau ; 5° enfin une faible partie de consistance poisseuse, insoluble dans les acides concentrés.

La quatrième partie, représentant la majeure quantité du produit brun insoluble, a été étudiée avec plus de soin. C'est une substance brun-noirâtre, non cristalline, non hygrométrique, insoluble dans l'eau froide ou chaude, dans l'alcool, dans les acides ou la potasse étendus, donnant avec la potasse concentrée une solution brune foncée, précipitable par les acides chlorhydrique, sulfurique, et même carbonique. Elle ne s'altère nullement à 130 degrés, et paraît pouvoir supporter une température beaucoup plus élevée sans subir de variation de poids. Elle se dissout à la température ordinaire, dans les acides nitrique du commerce, sulfurique concentré, et en est précipité par l'eau ; le nitrate d'argent, les sels de mercure précipitent ces solutions acides en brun, le cuivre en vert, les sels de plomb en blanc, mais jamais le corps insoluble qui se forme n'est cristallin. La solution nitrique (observée pour la première fois par Boulay, sur le produit brut) s'altère si on la chauffe, il se dégage des vapeurs nitreuses ; il se dégage aussi

des gaz, même à froid, au bout d'un certain temps. La solution sulfurique résiste mieux et ne subit d'altération qu'au-dessus de 200 degrés. Ce produit est très-peu soluble dans l'acide acétique monohydraté ; il ne peut, par une longue ébullition avec l'eau, s'unir aux bases insolubles telles que l'oxyde de zinc ou de magnésie, pour donner des sels.

Nous avons fait plusieurs analyses de cette substance. Nous les rapportons ici en même temps que les nombres qui correspondent aux formules adoptées par divers auteurs, pour des corps obtenus dans des conditions un peu variables qu'indique le tableau.

Corps étudié par l'auteur de ce Mémoire.

	Expériences.			Calcul pour
	I.	II.	III.	$C^3H^3Az^3O$.
C.....	37,40	37,72	»	37,12
H.....	3,52	3,97	»	3,10
Az.....	42,86	42,51	42,64	43,29
O.....	16,22	15,80	»	16,49
	100,00	100,00		100,00

Calcul pour les formules adoptées pour plusieurs azulmines obtenues par divers auteurs.

	(A) (1) $C^5Az^4H^2$.	(B) (2) $C^3H^6Az^4O^2$.	(C) (3) $C^4H^2Az^4O$.	(D) (4) $C^4H^4Az^4O$.
C.....	50,85	27,68	39,34	34,28
H.....	1,69	4,61	1,64	2,86
Az.....	47,46	43,09	45,81	40,00
O.....	0,01	24,62	13,21	22,86
	100,00	100,00	100,00	100,00

(1) Acide azulmique brut (Boulay).

(2) Acide azulmique de l'acide cyanhydrique relativement récent et lavé à l'eau (Johnston).

(3) Acide azulmique précédent en solution nitrique précipité par AzO^3Ag (Delbruck).

(4) Solution aqueuse de cyanogène, précipité brun lavé, séché (Pelouze et Richardson).

Calcul pour le corps primitif CH Az.

C.....	44,44
H.....	3,70
Az.....	51,86
O.....	00,00
	100,00

On voit tout de suite que les analyses de mon produit correspondent bien, la première spécialement, avec la formule brute $C^3H^3Az^3O$, et que l'on ne saurait admettre *pour ce corps* les formules données par les autres auteurs. Mettant de côté le corps (A), dont l'analyse datant de 1830 ne présente aucune certitude et est celle d'un produit brut, on est frappé tout de suite de ce fait, que tous les auteurs ont reconnu, qu'il existe de l'oxygène dans l'azulmine, quelle que soit la manière dont elle ait été obtenue et purifiée, circonstance que l'on ne peut expliquer que par l'intervention de l'eau; car pendant qu'elle se forme aux dépens de l'acide cyanhydrique, celui-ci ne dégage ni n'absorbe aucun gaz fixe, si ce n'est AzH^3, comme l'avait déjà remarqué Gay-Lussac. J'ai dit à plusieurs reprises que l'intervention de l'eau est en effet nécessaire pour la production de l'acide azulmique, et qu'il se formait le mieux en chauffant à 100 degrés l'acide anhydre mélangé de son poids d'eau. De plus, il nous est bien démontré que la transformation ne s'accomplit pour l'acide prétendu anhydre que dans une partie de la masse, et nous en avons plusieurs échantillons en partie transformés, entre autres l'un d'eux préparé en 1856, où la transformation azulmique n'a été que très-minime, les $\frac{9}{10}$ de l'acide s'étant conservés parfaitement intacts avec toutes leurs propriétés.

Remarquons maintenant que chacun des corps (B), (C), (D) et le nôtre ont été obtenus dans des circonstances différentes; ils peuvent donc avoir et ont en effet des formules diverses, mais ce n'est pas sans un grand intérêt

que nous remarquons que la formule $C^4H^2Az^4O$ du corps (C) de Delbrück, ne diffère que par H^2O en moins de celui (D) de Pelouze et Richardson

$$C^4H^4Az^4O^2 = C^4H^2Az^4O + H^2O,$$

et que (D) ne diffère à son tour du nôtre que par les éléments CAzHO de l'acide cyanique. Ces trois formules et celle de Johnston, comme nous le verrons bientôt, ont donc entre elles des rapports très-simples, qui semblent bien confirmer que ces quatre corps se produisent en effet chacun suivant les circonstances (1).

Une précieuse expérience de Delbrück va nous permettre de faire maintenant un pas de plus dans la question. Cet auteur a remarqué que le précipité produit par l'azotate d'argent, dans la solution récente d'acide azulmique par l'acide nitrique, contient 31,98 pour 100 d'argent métallique. Or, si l'on triple notre formule $C^3H^3Az^3O$, on aura la formule $C^9H^9Az^9O^3$ et l'azulmate monoargentique deviendra $C^9H^8AgO^3$ qui demande 31,15 pour 100 d'argent métallique (2). Le polymère le plus probable pour le corps dont nous donnons ici les analyses est par conséquent $C^9H^9Az^9O^3$.

Pouvons-nous maintenant nous rendre compte de sa constitution? Nous le croyons. Quand on chauffe ce corps il donne de l'acide cyanhydrique, sous l'influence du chlore il produit du chlorure de cyanogène: ainsi l'acide cyanhydrique paraît y être contenu dans un état polymère. En se rappelant d'ailleurs que, sous l'influence de AzH^3, le cya-

---

(1) Johnston a remarqué que la combustion de l'acide azulmique brut donne 2 volumes CO^2 pour un 1 volume Az. C'est une nouvelle confirmation de chacune des trois formules de Pelouze et Richardson, de Delbrück et de la mienne.

(2) La petite différence est due sans doute à ce qu'il se forme un peu de paracyanure d'argent dans la calcination de l'azulmate, et l'on sait que ce corps est extrêmement difficile à brûler. Du reste, Delbrück dit que la quantité d'argent pour 100 est légèrement variable.

nure d'ammonium produit passe par une première phase de transformation représentée par

$$\begin{array}{c} Az\,(CH)''' \\ \| \\ AzH^3 \end{array}$$

et que, dans ce composé très-instable, l'acide cyanhydrique est apte par ses fonctions à remplacer AzH^3, on voit qu'il est de plus en plus évident qu'il existe dans le corps ci-dessus analysé une chaîne de AzCH unis par l'azote. Si l'on se rappelle maintenant que l'acide azulmique de Pelouze et Richardson diffère du nôtre par les éléments de l'acide cyanique et qu'il revient à $2\,CHAzO + 2\,CHAz$, on voit que l'oxygène paraît contenu dans tous ces composés à l'état de carbimide. Nous aurons donc pour le corps de Pelouze la formule

$$\left[Az\left\{\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right., AzCH\right]^2 = C^4H^4Az^4O^2,$$

pour celui de Delbrück

$$\left[Az\left\{\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right., AzCH\right] 2\,CAz = C^4H^2Az^4O,$$

pour le nôtre

$$\left[Az\left\{\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right., 2\,AzCH\right]^3 = C^9H^9Az^9O^3,$$

enfin pour celui de Johnston

$$\left[Az\left\{\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right., AzCH\right], \left[Az\left\{\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right., AzH^3\right] = C^3H^6Az^4O^2.$$

On voit combien toutes ces formules, au premier abord si discordantes, concordent et se contrôlent mutuellement, appuient mes expériences, et, par la facilité avec laquelle on interprète leur constitution si analogue, donnent du poids à la théorie que j'ose en proposer. Connaissant maintenant le rôle basique de l'acide cyanhydrique et la facilité de l'acide cyanique à se polymériser, personne

ne s'étonnera, sans doute, de l'union de AzCOH ou de ses polymères à AzCH. Ce sont là comme des séries polymères où AzCH remplace AzH^3, et de la même manière que l'on a

$$Az\left\{\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right. + AzH^3 = Az^2\left\{\begin{matrix}CO\\H^4\end{matrix}\right.$$

on a aussi

$$Az\left\{\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right. + AzCH = Az^2\left\{\begin{matrix}CO\\(CH)'''\\H\end{matrix}\right.$$

ainsi que les polymères de ce corps et les corps analogues.

Il ne reste plus maintenant qu'à donner l'équation de la production de ces corps, je le ferai spécialement pour l'acide azulmique $C^9H^9Az^9O^3$ que j'ai étudié (¹).

On sait que l'on a

$$\underbrace{Az(C^2H^3)'''}_{\text{Acétonitrile.}} + H^2O = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{Acétamide.}}$$

On doit avoir de même

$$\underbrace{Az(CH)'''}_{\text{Formonitrile.}} + H^2O = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}CHO\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{Formiamide.}}$$

La formiamide, très-instable, donne

$$Az\left\{\begin{matrix}CHO\\H^2\end{matrix}\right. = AzH^3 + CO.$$

D'un autre côté, puisqu'il se forme de la carbimide ou plutôt les produits azulmiques qui en dérivent, on peut aisément s'en rendre compte par l'équation d'une réaction se passant simultanément :

$$Az(CH)''' + H^2O = Az\left\{\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right. + H^2.$$

(¹) On comprendra d'avance que n'ayant qu'un seul terme $C^9H^9Az^9O^3$ du second membre, on soit ici obligé de se fonder sur des probabilités pour compléter l'équation.

L'ensemble des trois dernières équations donnera

$$2\,Az(CH)''' + 2\,H^2O = Az\left\{\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right., AzH^3 + COH^2$$

et, en présence d'un excès d'acide cyanhydrique,

$$5\,AzCH + 2\,H^2O = Az\left\{\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right., 2AzCH + CH^2O, AzCH + AzH^3;$$

en triplant tout, nous aurons

$$15\,AzCH + 6\,H^2O$$
$$= \underbrace{\left[Az\left\{\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right., 2\,AzCH\right]^3}_{\text{Azulmine obtenue par l'auteur.}} + 3(AzCH, CH^2O) + 3\,AzH^3.$$

Le composé $AzCH, CH^2O$ n'est autre que le cyanhydrate d'aldéhyde méthylique correspondant au cyanhydrate d'aldéhyde ordinaire ci-dessus décrit. Or on a dit plus haut que ce cyanhydrate s'unit à l'ammoniaque, pour donner des corps basiques solubles d'une très-grande altérabilité, on aura donc enfin :

$$15\,AzCH + 6\,H^2O$$
$$= \underbrace{\left[Az\left\{\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right., 2\,AzCH\right]^3}_{\text{Azulmine.}} + 3(AzCH, COH^2, n\,AzH^3) + m\,AzH^3.$$

L'ammoniaque se dégageant en grande quantité, n doit être petit; on doit retrouver dans la partie de l'acide azulmique soluble dans l'eau ou dans la potasse étendue, le produit correspondant à $AzCH, COH^2, n\,AzH^3$, dernier point dont il reste à poursuivre l'étude.

L'équation théorique rapportée plus haut

$$AzCH + H^2O = Az\left\{\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right. + H^2$$

indique qu'à un moment donné il y a de l'hydrogène à l'état naissant. On pouvait se demander s'il ne se formait

pas sous son influence de la méthylamine, car on sait que Debus a obtenu

$$AzCH + H^2 = Az \begin{cases} CH^3 \\ H^2 \end{cases}$$

Il n'en est rien dans ce cas. En effet, la portion soluble a été évaporée à siccité, distillée avec la potasse, et les gaz alcalins reçus dans une solution d'acide chlorhydrique ; ce chlorhydrate, évaporé au bain marie et repris par l'alcool absolu bouillant, a donné une quantité insignifiante d'un corps cristallisé, dont on a fait le chloroplatinate que l'on a analysé. Voici les résultats :

Matière.....	0,1683 (gr)	p. 100.
Platine.....	0,715	»
Pt.....	42,49	»

Pour $(AzH^4Cl)^2PtCl^4$, il faut

Pt.....	41,51 (gr)	p. 100.

C'est donc en très-grande partie du chloroplatinate d'ammoniaque, et il n'y a pas de quantité appréciable de méthylamine ou de bases volatiles carbonées, produites en même temps que les composés azulmiques. On s'est assuré aussi qu'il n'y a pas d'acide formique (1).

---

(1) *Accidents produits par l'acide cyanhydrique.* — On ne quittera pas l'acide cyanhydrique sans décrire les accidents produits par ce dangereux corps. On comprend que pendant les nombreuses expériences auxquelles je l'ai soumis, j'ai pu les constater bien des fois sur moi-même. Comme médecin, je crois donc devoir les relater ici.

L'acide cyanhydrique est un violent tétanique, mais son action sur les centres nerveux n'a pas la rapidité que l'on pense. Cette considération doit donner plus d'assurance dans le maniement de ce corps. Un lapin auquel j'avais placé deux gouttes d'acide cyanhydrique anhydre sur l'œil, est resté frappé de mort pour tous les assistants au bout de quelques secousses tétaniques ; *deux à trois minutes après*, en lui insufflant de l'air chargé de chlore dans les poumons, produisant la respiration artificielle, et lui faisant avaler un peu d'eau chlorée, on l'a vu renaître à la vie. Un chien de petite taille a reçu dans l'œil 3 décigrammes d'acide anhydre. Au bout de huit à dix secondes, il a été pris d'attaques tétaniques, et est tombé

§ II. — De l'acétonitrile.

L'acétonitrile préparé par la méthode de Pelouze, c'est-à-dire par la distillation sèche des sulfométhylates alcalins avec le cyanure de potassium, même après l'avoir privé de l'acide cyanhydrique, du formiate d'ammoniaque et de l'alcool méthylique libre qu'il contient, est encore un liquide complexe, sans point d'ébullition constant (70 à 85 degrés), se combinant partiellement à l'acide bromhydrique, etc. Au contraire, l'acétonitrile obtenu par la déshydratation

---

les quatre membres fortement tendus; j'ai pu prolonger sa vie près de dix minutes en pratiquant, quoique imparfaitement, la respiration artificielle avec de l'air chloré. Le cœur battait avec violence, mais des attaques successives se renouvelant, l'animal n'a pu être rendu à la vie. Je ne doute pas qu'on eût pu le sauver en pratiquant la trachéotomie, et insufflant de l'air chloré dans les poumons. Ces observations prouvent qu'il ne faut pas hésiter à employer ce moyen dans un accident sérieux de laboratoire, préoccupé, en face d'une mort souvent apparente, de cette vieille maxime, *que l'acide cyanhydrique est un poison violent et subit;* car, les propriétés toxiques de ce corps redoutable ont été encore exagérées.

On peut s'habituer à respirer de l'air fortement chargé de vapeurs cyanhydriques, non sans en ressentir du malaise et de la lassitude, mais sans graves accidents. Je pourrais citer d'autres personnes que moi, qui ont acquis pour ce corps une grande tolérance.

L'inhalation de ces vapeurs produit l'irritation de la gorge et la toux; au bout de quelque temps, une lassitude musculaire, quelquefois douloureuse, surtout dans les avant-bras et les bras, en même temps qu'un sentiment de constriction pénible à la région temporale, de l'abattement et de la chaleur plutôt que du froid, avec accélération du pouls; enfin quelquefois la lourdeur de la rate et du cœur.

On perd peu à peu la perception de l'odeur réelle de l'acide cyanhydrique, mais on reconnaît toujours ce corps à un sentiment d'amertume et de constriction dans la gorge; on n'a jamais eu avec lui de nausées comme avec les carbylamines.

Si on a reçu sur la main un courant un peu continu d'acide cyanhydrique en vapeur, ou si on a manié ce corps à l'air quelque temps, on a comme un sentiment de paralysie ou plutôt d'inaptitude et de faiblesse des muscles extenseurs de cette main. Quand on reçoit sur la langue un courant d'acide cyanhydrique mêlé d'air, on perçoit une légère sensation de chaleur et d'a-

de l'acétamide, convenablement purifié, comme nous l'indiquerons tout à l'heure, bout presque en entier à 82 degrés. En présence de l'isomérie des anciens cyanures avec les carbylamines que nous venions de découvrir, il était nécessaire de se demander si les nitriles obtenus par la déshydratation des amides et ceux que l'on obtient par la méthode de Pelouze étaient bien réellement identiques. Cette identité, affirmée par MM. Dumas, Malagutti et Leblanc, lors de leurs études sur la déshydratation des sels ammoniacaux, confirmée par MM. Kolbe et Frankland, avait été depuis mise en question, notamment en Allemagne, et en tout cas pouvait laisser encore quelques doutes,

---

mertume, en même temps qu'il se produit presque aussitôt, autour du point atteint, une sorte d'anesthésie ou de sentiment moins net de l'organe.

Il n'y a presque aucun danger à recevoir l'acide cyanhydrique anhydre sur la peau saine. J'en ai reçu sur les mains, sur la face, sur les lèvres, sans en éprouver la moindre impression, à la condition de se laver à l'eau froide immédiatement.

L'acide cyanhydrique anhydre en pénétrant dans une coupure de la peau produit l'effet d'un acide ordinaire, on y ressent comme un bruissement, dû sans doute à sa rapide volatilisation, mais même dans ce cas, en lavant rapidement la place à l'eau ou mieux à l'eau de chlore, et respirant vivement celle-ci, on évite tout accident. On voit qu'on a beaucoup exagéré les dangers que fait courir ce corps ; j'ai pu faire quelquefois les mêmes observations sur d'autres personnes, et l'on peut dire que les effets immédiats laissent toujours le temps d'agir utilement pour les combattre, et se dissipent au bout de quelques heures.

Il n'en est pas de même des accidents chroniques. Ceux-ci sont de deux sortes. L'acide cyanhydrique agit sur le cœur et sur les muqueuses de la gorge.

On acquiert par le maniement continu de l'acide cyanhydrique, d'abord une sensation de gêne précordiale, puis l'irritabilité du cœur, et la tendance aux palpitations. Il serait dangereux de ne pas s'arrêter de temps en temps.

Sous l'effet continu de ses vapeurs il se produit une atonie des tissus de la gorge. En même temps que la muqueuse se décolore, on acquiert un enrouement chronique très-pénible; l'arrière-bouche sécrète des mucosités de goût acide, et dans un état plus avancé, il semble que les cils vibratiles acquièrent une sorte d'anesthésie chronique qui empêche la marche des mucosités et produit comme un étouffement mécanique. Les accidents de la gorge sont ceux qui persistent le plus longtemps.

L'air chloré est le meilleur antidote.

car on n'avait pas eu affaire à des produits parfaitement purs.

J'ai donc dû tout d'abord m'enquérir d'une identité qui pouvait laisser subsister encore quelques soupçons, et chercher des méthodes qui me permissent d'obtenir parfaitement purs les corps que je voulais soumettre à d'autres recherches.

PRÉPARATION DE L'ACÉTONITRILE PUR (1).

Préparation par la méthode de Pelouze. — On distille au bain d'huile en élevant graduellement la température jusqu'à 300 degrés, et, par parties de 250 à 300 grammes, un mélange à poids égaux de sulfométhylate de potasse pur avec du cyanure de potassium pur; les deux sels doivent être bien secs (2). Le produit de la distillation est un liquide miscible à l'eau, jaunâtre, d'odeur alliacée désagréable, mélange complexe d'eau, de cyanure de méthyle, de méthylcarbylamine, de cyanure et de carbonate d'ammonium, de formiate de méthylamine, d'alcool méthylique, d'acide cyanhydrique, de produits sulfurés, etc. On sature d'abord ce liquide alcalin par l'acide sulfurique étendu, qui détruit le cyanure d'ammonium et fixe la carbylamine, puis on l'agite longtemps avec un peu d'eau et d'oxyde rouge de mercure, qui enlève la majeure

---

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, t. IX, p. 2.

(2) Il est utile d'observer qu'on ne réussit à préparer les sulfo-alcoolates qu'en évaporant au-dessous de 100 degrés leur solution, préalablement rendue légèrement alcaline. Sans ces précautions, ils se décomposent en se desséchant, et donnent du sulfate et l'alcool correspondant.

Le cyanure, prétendu pur, ordinaire du commerce, qui a été extrait par l'alcool, contient à peine 60 p. 100 de cyanure. Le reste est du carbonate, formiate, cyanate de potasse, etc. On doit préparer le cyanure de potassium par la calcination au rouge vif du prussiate jaune de potasse, préalablement desséché avec le plus grand soin, et se servir, si le commerce ne fournit pas celui-ci, de la couche cristalline mêlée d'un peu de carbure de fer qu'on trouve au fond du creuset, sans la traiter par l'alcool.

partie de l'acide cyanhydrique et de l'acide formique. On distille et l'on obtient une liqueur d'odeur agréable, que l'on additionne d'une bonne quantité d'une solution un peu concentrée de chlorure de calcium, qui s'unit à la plus grande partie de l'alcool resté libre; on sépare du chlorure de calcium un liquide qui surnage et que l'on rectifie. Il est presque en entier composé alors de cyanure de méthyle et d'une petite quantité d'alcool.

Ce liquide, presque insoluble dans l'eau, bout de 75 à 83 degrés, mais la majeure partie passe vers 81 degrés. Cette portion, rectifiée encore, bout de 81 à 82 degrés. Il a été impossible d'obtenir un autre point d'ébullition constant de 75 à 81 degrés, quoique tous les auteurs donnent jusqu'ici 77 degrés comme température d'ébullition du cyanure de méthyle.

Le liquide bouillant de 81 degrés à 82°,5 a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Expériences.		Théorie
	I.	II.	pour C^2H^3Az.
C.....	58,37	58,29	58,51
H.....	7,42	7,45	7,32
Az.....	33,63	»	34,14

Ces nombres prouvent que le composé bouillant de 81 degrés à 82°,5 est en majeure partie de l'acétonitrile, mais encore mélangé d'un peu d'alcool méthylique. En effet, en analysant le produit qui passe de 77 à 79 degrés, on a trouvé les nombres suivants :

C.....	58,25
H.....	7,40
Az.....	33,26

qui tendent de plus en plus vers ceux que donnerait le mélange dont nous parlons.

Préparation de l'acétonitrile par la déshydratation de l'acétamide. — Sur 300 grammes d'acide phosphorique

anhydre, porté dans un ballon au bain de sable à 280 ou 300 degrés, on fait tomber goutte à goutte, par un tube de sûreté de large diamètre, un poids égal d'acétamide préalablement fondue. Le produit distillé est saturé par du carbonate de potasse, lavé à l'eau, séché et soumis à la rectification. *Il ne passe rien au-dessous de* 80 *degrés,* et la majeure partie bout d'une manière presque constante à 82 degrés (corrigé). Voici les résultats de l'analyse de ce liquide :

	Expériences.		Théorie
	I.	II.	pour C^2H^3Az.
C.....	58,66	58,62	58,54
H.....	7,39	7,42	7,32
Az.....	34,37	»	34,14

Ces analyses prouvent la pureté absolue du produit, et il ne peut rester de doute que son point d'ébullition, fixé jusqu'ici à 77 degrés, ne doive être porté à 82 degrés.

Qu'on l'obtienne donc par l'une ou l'autre de ces deux méthodes, l'acétonitrile a le même point d'ébullition. J'ajoute que toutes les réactions auxquelles j'ai soumis les deux corps démontrent qu'ils sont identiques : traités par la potasse, l'un et l'autre donnent l'acétate ; par l'acide chlorhydrique gazeux, l'un et l'autre donnent une combinaison difficilement cristallisable, et que l'eau décompose de même ; l'un et l'autre donnent un sesquibromhydrate ; avec le brome, l'un et l'autre donnent le même bromure.

Cette identité démontrée et la pureté du produit obtenue, les expériences s'établissaient sur un terrain solide et connu.

Propriétés. — Les propriétés de l'acétonitrile que j'ai déterminées, ou que j'ai eu à modifier, sont les suivantes :

Liquide incolore, d'odeur agréable, éthérée, rappelant légèrement l'amande amère, et produisant la migraine. Il bout à 82 degrés. Il est peu miscible à l'eau, quand il est exempt d'alcool méthylique. Il se solidifie en un corps cristallin

blanc opaque dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther. Ces cristaux fondent à — 41 degrés [1].

Densité à + 4 degrés : 0,8018. La densité de la méthylcarbylamine isomère est de 0,7557.

Densité de vapeur expérimentale : 1,448; théorique : 1,419. (Méthode de Gay-Lussac à 100 degrés.)

J'ai eu l'occasion de prendre les indices de réfraction de l'acétonitrile pur pour les trois raies α (rouge), β (verte) et γ (violette) de l'hydrogène. J'ai trouvé à 19°,5 les

---

[1] On verra que j'ai eu l'occasion de déterminer plusieurs fois des points de fusion à très-basse température. Voici comment j'opère pour obtenir ces déterminations avec assez de précision sur de petites quantités, sur des corps altérables à l'air ou dangereux et incommodes à manier comme les carbylamines.

La substance à étudier est enfermée dans une ampoule en verre soufflé, qu'on laisse tomber au fond d'un tube mince où l'on place 5 à 6 centimètres cubes d'alcool absolu. Le tout est alors entouré du mélange réfrigérant de glace et de chlorure de calcium refroidi, ou d'acide carbonique solide et d'éther. Quand on s'est assuré que la substance introduite dans l'ampoule s'est congelée, on retire le petit tube du mélange réfrigérant, on l'essuie rapidement et on le place, au moyen d'un bouchon formant un collier extérieur au petit tube, dans un second préparé d'avance où l'on a desséché soigneusement l'air par du chlorure de calcium. Celui-ci empêche l'accès de l'humidité sur la paroi du premier tube refroidi, interpose entre l'air extérieur et cette paroi une couche gazeuse qui ne se renouvelle pas, conserve ainsi la basse température; enfin permet de pouvoir aisément manier le tout. Un thermomètre a été plongé d'avance dans l'alcool où nage l'ampoule. A un moment donné on voit le corps solidifié dans l'ampoule, reprendre l'état liquide presque subitement à cause de sa petite masse, et on lit la température indiquée par le thermomètre. On peut recommencer aussi souvent qu'on le veut, opérer ainsi sur de très-petites quantités de matière, et, en augmentant la masse du bain d'alcool où plonge le thermomètre, diminuer la vitesse du réchauffement, et augmenter la précision des lectures thermométriques. Le thermomètre dont je me suis servi était un thermomètre à alcool absolu, descendant jusqu'à — 97 degrés. L'instrument avait été d'abord calibré avec soin, et gradué en parties égales, sur un étalon à mercure, en prenant pour valeur du degré le vingtième de la dilatation totale de 0 à 20 degrés. Les divisions avaient ensuite été continuées au-dessous de zéro. J'ai vérifié que cet instrument marquait — 30 degrés à — 31 degrés d'un thermomètre à mercure calibré indiquant 0 degré dans la glace fondante. Les basses températures indiquées dans ce Mémoire ont été corrigées d'après cette observation.

nombres suivants :

$$n_\alpha = 1,34267$$
$$n_\beta = 1,34847$$
$$n_\gamma = 1,35202$$

Voici les nombres de l'expérience qui m'ont servi à déterminer ces indices :

$$2\Delta_\alpha = 48^\circ 42'$$
$$2\Delta_\beta = 49^\circ 36'$$
$$2\Delta_\gamma = 50^\circ 9'$$
$$A = 60^\circ 1'$$

Les lettres Δ et A expriment :

Δ, l'angle de déviation minimum;
A, l'angle du prisme employé.

COMBINAISONS DE L'ACÉTONITRILE AVEC LES HYDRACIDES.

Comme le formonitrile, l'acétonitrile s'unit aux hydracides directement et à la température ambiante; il s'unit aussi aux oxacides organiques pour donner des amides.

Jusqu'à un certain point ces combinaisons sont comparables à des sels, mais elles en diffèrent en ce qu'elles ne se prêtent point en général aux doubles décompositions. Comme pour les composés correspondants du formonitrile, on remarquera que la tendance à l'union de l'acétonitrile aux acides va en augmentant de l'acide chlorhydrique à l'acide iodhydrique.

Chlorhydrate d'acétonitrile, C^2H^3Az, HCl.

On n'a pu obtenir ce corps cristallisé d'une manière stable, mais il n'est pas possible de mettre son existence en doute. En effet, dans $13^{gr},3$ d'acétonitrile bouillant de 82 à $82^\circ,5$ et provenant du sulfométhylate, on a fait passer à froid un courant de gaz chlorhydrique. Il en a été absorbé $11^{gr},7$ soit 87,9 pour 100, d'un autre côté, $9^{gr},5$ d'acétonitrile de l'acétamide ont absorbé $8^{gr},2$ d'acide chlor-

hydrique sec, soit $86^{gr},2$ pour 100. La théorie C^2H^3Az, HCl demanderait $86^{gr},6$ pour 100.

Au sortir de la glace, des cristaux s'étaient déjà formés dans les deux liqueurs, mais ils ont peu à peu disparu dans la masse du liquide, et il a été impossible de les faire reparaître. Au bout de quelques mois le liquide s'était teinté de rose, était devenu très-épais, mais il est resté incristallisable. On verra que les mêmes phénomènes se reproduisent pour le propionitrile, et que ce n'est qu'au bout de plusieurs mois que la liqueur chlorhydrique se prend en une masse de beaux cristaux, tandis que toujours les bromhydrates et iodhydrates correspondants cristallisent immédiatement.

On ne peut donc conserver de doutes, non-seulement sur l'existence, mais aussi sur la composition du chlorhydrate d'acétonitrile, qu'indiquent clairement les nombres ci-dessus; les faits suivants en donneront d'ailleurs une nouvelle confirmation.

On a tenté en vain de faire cristalliser ce sirop épais dans l'eau ou l'alcool; l'eau le décompose presque subitement avec une vive émission de chaleur; en même temps il se dépose du sel ammoniac, et il se forme une liqueur très-acide, qui, distillée, desséchée sur l'acide phosphorique vitreux et rectifiée, bout de 115 à 117 degrés. Si on la sature exactement par la potasse, elle donne avec le nitrate d'argent un précipité soluble dans l'eau chaude, cristallisant à froid en paillettes où l'on a dosé l'argent.

Matière.....	$0^{gr},357$
Ag.....	$0^{gr},230$
Ag obtenu.....	64,42 pour 100.
Ag pour $C^2H^3AgO^2$.....	64,66 »

On avait donc à faire à l'acide acétique, et l'équation de l'action de l'eau sur le chlorhydrate d'acétonitrile est la suivante :

$$C^2H^3Az, HCl + 2H^2O = AzH^3, HCl + C^2H^4O^2.$$

L'alcool agit d'une manière analogue. Le chlorhydrate se dissout d'abord dans l'alcool absolu, puis celui-ci s'échauffe, il ne se forme que très-peu de sel ammoniac, mais il se dépose au bout de quelque temps un corps blanc, qui paraît, par toutes ses propriétés, correspondre au chlorhydrate d'acédiamine de Strecker, et se forme comme le chlorhydrate de formodiamine décrit ci-dessus.

Bromhydrate d'acétonitrile, $2C^2H^3Az, 3HBr$.

On a fait passer à travers de l'acétonitrile pur, refroidi à —12 degrés, un courant d'acide bromhydrique sec, par un tube adducteur arrivant à un centimètre de la surface du liquide. Dans ces conditions, le gaz est activement absorbé, et les parois du ballon se recouvrent de petits cristaux blancs ou à peine colorés qui ont été portés dans le vide pendant quelques instants à 30 ou 40 degrés; on parvient à chasser ainsi la majorité de l'acétonitrile ou du gaz non combiné. Le corps ainsi purifié, soumis à l'analyse, a donné les nombres suivants :

	Expérience.	Théorie pour $2C^2H^3Az, 3HBr$.
C	14,377	14,77
H	2,786	2,77
Az	8,88	8,61
Br	73,02	73,84

Remarquons que, de même que pour le bromhydrate de formonitrile, nous avons ici un sesquisel. Il en est encore ainsi, comme nous allons le voir, pour l'iodhydrate; le propionitrile offre les mêmes particularités. Nous savons, d'une autre côté, que l'étude de la contraction des mélanges d'eau et d'acide cyanhydrique a fait admettre à MM. Bussy et Buignet la possibilité de l'existence d'un hydrate qui aurait pour formule $2CAzH, 3H^2O$. L'analyse des divers sels dont je parle donne plus de probabilité à cette hypothèse, que corrobore aussi l'observation des points

de fusion des mélanges d'eau et d'acide cyanhydrique. Nous dirons, dans les conclusions de la première Partie de ce travail, comment nous pensons qu'il faut considérer la constitution de ces différents composés.

Le bromhydrate d'acétonitrile, lorsqu'il est récent, est un corps blanc cristallisé en petits prismes ou groupes de faisceaux divergents, ou en petites tables très-hygroscopiques ; l'air et l'humidité agissent rapidement sur lui pour mettre en liberté l'acide bromhydrique et le brome. Il se sublime partiellement vers 85 degrés, mais il fond et bout à 115 degrés sans dégager beaucoup d'acide bromhydrique. En même temps une partie du corps s'altère, la liqueur s'épaissit, brunit, et donne vers 180 degrés un corps en goutellettes huileuses, tandis qu'il laisse un faible résidu charbonneux.

Sous la pression de 10 millimètres et à 15 degrés, le bromhydrate d'acétonitrile se dissocie très-sensiblement en ses composants.

L'eau et l'alcool absolu le décomposent presque instantanément en mettant de l'acide bromhydrique en liberté. Il est très-peu soluble dans l'éther qui le dédouble aussi par solution à la manière du vide.

Iodhydrate d'acétonitrile, $2C^2H^3Az, 3HI$.

Lorsqu'on fait passer de l'acide iodhydrique sec dans de l'acétonitrile pur avec les précautions indiquées pour le bromhydrate, il se produit une vive élévation de température, et il se forme bientôt un dépôt cristallin qui envahit la masse. Quand l'acide n'est plus absorbé, on distille l'excès d'acide ou de nitrile dans le vide à 15 ou 20 degrés.

On obtient ainsi un corps cristallin blanc ou jaunâtre, mais qui s'altère et brunit rapidement. Il est très-avide d'humidité et donne des vapeurs acides. Déjà à 30 ou 35 degrés et sous 10 millimètres de pression il se dissocie

partiellement; l'eau, l'alcool le décomposent, il est presque insoluble dans l'éther.

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants :

	Expériences.		Théorie pour
	I.	II.	$2C^2H^3Az, 3HI$.
C.....	10,01	»	10,30
H.....	2,22	»	1,93
Az.....	6,35	»	6,01
I.....	82,40	82,10	81,97

C'est donc encore un sesquisel.

ACTION DES ACIDES ORGANIQUES SUR L'ACÉTONITRILE (1).

Si, comme nous l'admettons, l'acétonitrile appartient au type ammoniaque et joue jusqu'à un certain point le rôle d'une amine, puisqu'il s'unit aux hydracides pour donner les composés précédents, il doit, dans certaines conditions, contracter combinaison avec les oxacides. C'est des acides organiques stables, et particulièrement de l'acide acétique, que l'on s'est servi pour vérifier cette conception.

Le mélange d'une molécule d'acétonitrile avec une molécule d'acide acétique monohydraté (par distillation sur l'acide phosphorique), chauffé à 100 et même 140 degrés, pendant quelque temps, ne présente aucun phénomène apparent; mais porté à 200 degrés, il subit après cinq à six heures une contraction de plus de $\frac{1}{6}$ du volume primitif; si l'on ouvre alors le tube, on peut constater qu'il n'y a pas de gaz formés, et si l'on distille la liqueur, on s'aperçoit d'abord qu'une bonne partie des corps mélangés n'a pas réagi; à partir de 130 ou 140 degrés, le thermomètre monte rapidement jusqu'à 210 degrés environ, et de 210 à 220, un corps sirupeux passe à la distillation. Il ne

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII (séance du 21 décembre 1868).

tarde pas à se concréter. Ce corps fond à 59 degrés, une faible portion, volatile vers 222 degrés, fond à 68 degrés.

La substance passée de 210 à 212 degrés soumise à l'analyse a donné les résultats suivants :

	Expérience.	Théorie pour Az $\left\{\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right.$
C.	46,93	47,52
H.	7,33	6,93
Az.	14,19	13,86

C'est donc la diacétamide formée d'après l'équation

$$\underbrace{Az(C^2H^3)'''}_{\text{Acétonitrile.}} + C^2H^3O.\,OH = \underbrace{Az(C^2H^3)''',\ C^2H^3O.\,OH.}_{\text{Diacétamide.}}$$

Elle avait été déjà obtenue par Strecker (1) dans l'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'acétamide.

On voit que le sens de la réaction des acides organiques oxygénés stables sur l'acétonitrile est le même que celui des hydracides et de l'eau.

La combinaison de l'aldéhyde ordinaire avec le formonitrile avait fait espérer que l'on obtiendrait des aldéhydates des homologues supérieurs. On a tenté en effet de réaliser les deux combinaisons $C^2H^3Az, C^7H^{14}O$, et $CHAz, C^8H^{16}O$, espérant obtenir ainsi deux corps de même composition, qu'en présence de l'eau l'acide chlorhydrique aurait dédoublés en deux acides isomères, homologues de l'acide lactique. Ces expériences ont été infructueuses. Dans le cas particulier de l'aldéhyde œnanthylique et de l'acétronitrile, on n'a pas observé de combinaison notable, soit qu'on laissât le mélange des deux corps à la température ambiante pendant cinq à six mois, soit qu'on le

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIII, p. 324.

portât à 60, 100, 150 et 200 degrés pendant plusieurs heures. Il se forme bien, dans ce dernier cas, un faible résidu bouillant au-dessus de 200 degrés et qui, chauffé avec la potasse, a dégagé des vapeurs alcalines rappelant l'odeur de certaines crucifères, mais la quantité de ce produit est toujours extrêmement faible.

§ III. — Du propionitrile.

Dès que l'on touche au propionitrile qui se forme dans la distillation du sulfovinate de potasse avec le cyanure de potassium, on s'aperçoit de la très-grande complexité du mélange ainsi obtenu. En effet, il bout de 35 à 100 degrés et au delà. Il contient de l'éther ordinaire, de l'acide cyanhydrique, de l'eau, des formiates et carbonates d'éthylamine et d'ammoniaque, de l'éthylcarbylamine, de l'éthylamine, du cyanure d'ammonium, du cyanate d'éthyle, une combinaison du propionitrile avec l'alcool, enfin le propionitrile lui-même. D'un autre côté, la séparation de ces produits, et spécialement de l'alcool, est si difficile, que M. Limpricht avait indiqué, après avoir séparé les produits inférieurs, de faire bouillir ceux qui distillent de 80 à 100 degrés avec de l'acide nitrique, méthode qui expose à de dangereuses explosions, et que MM. Buchton et Hofmann, dans leur Mémoire sur l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'éther cyanhydrique [1] avaient dû, pour l'obtenir dans un état de pureté satisfaisant, traiter le cyanure de potassium par l'iodure d'éthyle en solution alcoolique, après plusieurs jours d'ébullition, séparer par distillation le propionitrile impur, le transformer en propionate par la potasse aqueuse, puis en proponiate d'ammoniaque, en propionamide, et déshydrater ce dernier corps pour arriver enfin au cyanure d'éthyle.

---

[1] *Chemical Society, Quarterly Journal*, t. IX, p. 250.

J'ai donc cherché à obtenir le propionitrile ou à le purifier par des moyens plus directs que je vais décrire.

Préparation du propionitrile par la méthode de Pelouze. — On distille au bain d'huile par portions de 250 grammes environ, en élevant peu à peu la température jusqu'à 300 degrés, un mélange intime de parties égales de sulfovinate de potasse et de cyanure de potassium purs et bien secs. Le liquide huileux, jaunâtre, d'odeur alliacée désagréable, que l'on obtient, est le mélange complexe dont nous parlons plus haut. On acidifie cette liqueur alcaline par de l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu qui fixe et détruit les bases et la carbylamine. On l'agite ensuite longtemps et on la laisse digérer à 60 degrés avec de l'oxyde de mercure qui enlève en grande partie les acides cyanhydrique et formique, ainsi que quelques produits sulfurés. En distillant, il passe une liqueur incolore, d'odeur agréable, qui contient une trace d'éther, un peu d'alcool, de l'eau, une combinaison de propionitrile et d'alcool, enfin le propionitrile. On agite ce liquide avec une solution de chlorure de calcium et on obtient un liquide où il n'existe guère que du propionitrile et sa combinaison avec l'alcool. On l'additionne alors de chlorure de calcium fondu tant que celui-ci se liquéfie. Il s'empare de l'alcoolate de propionitrile, et laisse le propionitrile pur. On rectifie une dernière fois, et on recueille le produit passant de 95 à 98 degrés. Il n'est pas besoin de dire que la quantité en est très-faible [1].

Préparation par l'iodure d'éthyle. — J'ai obtenu le même corps plus rapidement avec le cyanure de potassium bien pur et *sec* avec l'iodure d'éthyle. On prend un excès de cyanure pulvérisé que l'on chauffe en tubes

---

[1] On obtient 9 à 10 pour 100 du poids du sulfovinate employé. C'est un peu plus du sixième du produit brut de la distillation, le reste est formé des corps ci-dessus indiqués mélangés au propionitrile.

scellés à 180 degrés pendant six heures avec l'iodure d'éthyle. Il se forme ainsi une petite quantité d'acide cyanhydrique, mais pas de carbylamine. On distille le contenu du tube; la partie distillée est agitée avec l'eau additionnée d'un peu de chlorure de calcium, qui sépare le propionitrile formé de l'iodure non décomposé qui tombe au fond du vase. Le propionitrile ainsi obtenu, lavé encore une fois et séché, est presque absolument pur. Ce procédé est encore le meilleur.

Propriétés. — Quand il est pur, le cyanure d'éthyle est un liquide incolore, mobile, d'odeur éthérée agréable analogue à celle de l'acétonitrile. Quoique sans danger, son inhalation produit la migraine temporale. Il bout à 96°,7 (1). Il ne peut être solidifié à — 68 degrés dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther. Il y conserve sa transparence et sa fluidité. On sait que le formonitrile cristallise à — 14 degrés et l'acétonitrile à — 41 degrés. Les points de fusion baissent donc ici à mesure que l'on passe aux homologues supérieurs. On verra qu'il en est de même pour les carbylamines isomères.

La densité du propionitrile est de 0,7998 à 4 degrés, et de 0,7657 à 37°,2; son coefficient de dilatation moyen entre ces deux températures est de 0,0013473 (2).

La constance du point d'ébullition et l'analyse nous ont démontré la pureté du propionitrile bouillant à 96°,7. Voici les nombres :

---

(1) On ne peut mieux montrer combien ce corps était mal connu, qu'en citant ici les quelques mots que Gerhardt consacre à sa description dans son *Traité de Chimie organique*, t. I, p. 377. « Le cyanure d'éthyle est une » huile incolore d'une densité de 0,78, d'une odeur alliacée, elle est très- » vénéneuse, et bout à 82 degrés. »

(2) Ces nombres sont corrigés des erreurs du thermomètre, de la pesée dans l'air et du changement de volume de l'enveloppe de verre employée, dont le coefficient de dilatation 0,00002786 avait été préalablement déterminé.

	Expérience.	Théorie pour C^3H^5Az.
C.....	65,33	65,45
H..	9,28	9,09
Az.....	25,62	25,46

L'identité de ce produit avec celui que l'on obtient par la déshydratation de la propionamide résulte de la concordance de leur point d'ébullition, de leur commune transformation en propionate par les alcalis et l'acide chlorhydrique aqueux, de leur combinaison avec l'acide chlorhydrique, de leur union directe au brome.

COMBINAISONS DU PROPIONITRILE AVEC LES HYDRACIDES.

Ces combinaisons sont analogues à celles que forment les deux homologues précédents.

Chlorhydrate de propionitrile, C^3H^5Az,HCl [1].

Quand on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec à travers le propionitrile pur, le gaz acide s'y dissout en bonne quantité, mais sans contracter de combinaison au moins avec une partie notable, même quand on chauffe en tube scellé cette solution à 100 degrés; lorsqu'on la distille, en effet, la majeure portion du propionitrile repasse à 96°,5. Mais si l'on scelle le matras qui contient le mélange, on y voit apparaître, au bout d'un mois et plus, suivant les saisons, de beaux cristaux qui envahissent peu à peu toute la masse, et donnent quelquefois des géodes formées de gros cristaux rosés. On ne doit pas essayer de hâter la combinaison en portant le mélange à plus de 30 ou 40 degrés, car une température continue plus élevée altère le produit.

Cette matière se purifie aisément en la dissolvant dans

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIII, p. 921.

l'alcool ou dans l'eau. Elle est extrêmement soluble dans ces deux liquides. Voici le résultat de l'analyse des cristaux déposés au sein de l'eau.

	Expérience.	Théorie pour C^3H^5Az, HCl.
C.....	38,74	39,34
H.....	6,95	6,55
Az.....	15,83	15,30
Cl.....	38,65	38,77

Les petites différences de l'analyse tiennent à ce qu'au bout d'un assez long temps de contact avec l'eau (huit jours environ), il s'était formé un peu de chlorure ammonique qui s'était en petite quantité mélangé à la matière analysée.

En effet, sous l'influence prolongée de l'ébullition avec l'eau, le chlorhydrate de propionitrile donne la réaction suivante :

$$C^3H^5Az, HCl + 2H^2O = C^3H^6O^2 + AzH^4Cl.$$

Mais on remarquera combien l'altérabilité de ce corps par l'eau est plus faible que celle du chlorhydrate correspondant d'acétonitrile, et surtout que celle du chlorhydrate de formonitrile. Toutefois, pour obtenir le corps bien pur, il faut en faire une solution aqueuse concentrée qu'on laisse rapidement évaporer dans le vide.

Le chlorhydrate de propionitrile a donc pour formule C^3H^5Az, HCl, et correspond, comme ceux d'acétronitrile, et de formonitrile, à l'union de volumes égaux d'acide chlorhydrique et de nitrile; il est très-peu soluble dans l'éther, fort soluble dans l'eau, l'alcool, et même le chloroforme.

Soumis à l'action de la chaleur, il fond à 121 degrés en un liquide incolore et épais, mais déjà à 95 degrés il se ramollit, et l'action prolongée de cette faible température le transforme en une liqueur oléagineuse, ambrée, qui dégage une odeur éthérée et suave.

Si l'on chauffe brusquement le chlorhydrate de propionitrile, il se décompose et brûle à l'air en donnant à peine une trace de charbon. Mais, maintenu quelques minutes seulement à sa température de fusion, il paraît déjà s'altérer et ne recristallise que très-difficilement.

Cette substance n'est pas hygrométrique.

Ce corps se conduit dans certaines réactions comme le chlorhydrate d'une base faible; c'est ainsi que l'on peut déplacer le propionitrile qu'il contient par le gaz ammoniac. Lorsqu'on fait passer un courant de ce gaz desséché à travers le chlorhydrate en poudre, celui-ci s'échauffe et il distille un liquide qui, recueilli, a présenté toutes les propriétés du propionitrile primitif. On a donc eu la réaction

$$C^3H^5Az, HCl + AzH^3 = AzH^3, HCl + C^3H^5Az.$$

L'ammoniaque se conduit ici comme elle le ferait avec le chlorhydrate d'une base faible. Mais, d'un autre côté, quand on veut soumettre ce chlorhydrate à l'action d'autres sels, on ne réussit pas à obtenir de doubles décompositions. Si l'on mélange deux solutions alcooliques de chlorhydrate de propionitrile et de cyanure de potassium, on n'a pas de précipité. On n'a pas réussi à obtenir le chloroplatinate. Le chlorure de platine agit sur la solution du chlorhydrate de propionitrile, comme le ferait un acide pour l'hydrater et donner de l'acide propionique en même temps qu'il se forme un précipité de chloroplatinate d'ammoniaque.

Bromhydrate de propionitrile, $2C^3H^5Az, 3HBr$.

C'est un corps blanc, cristallin, qui se produit avec une vive émission de chaleur, en saturant dans la glace le propionitrile pur par l'acide bromhydrique sec. On le purifie en le portant dans le vide quelques instants à 40 degrés pour enlever l'excès de propionitrile.

Ce corps est très-soluble dans l'eau et l'alcool; un peu soluble dans l'éther. Il s'altère rapidement et jaunit à l'air. Il est très-hygrométrique. Porté à 100 degrés, il se liquéfie et ne se solidifie plus que très-lentement: une partie du brome est mise en liberté. L'eau l'altère beaucoup plus rapidement que le précédent, en donnant de l'acide bromhydrique, de l'acide propionique et du bromure d'ammonium.

Iodhydrate de propionitrile.

L'acide iodhydrique sec s'unit avec violence au propionitrile. On doit refroidir soigneusement et ne faire arriver le courant gazeux qu'à une certaine distance du liquide, que l'on agite sans cesse. On obtient ainsi un corps blanc, ou légèrement jaunâtre, cristallisé, d'une telle altérabilité, que l'on n'a pas cru devoir en faire l'analyse. Quand on le soumet, en effet, à l'action du vide à 30 ou 40 degrés, ou à l'action d'une chaleur de 60 à 80 degrés à la pression normale, une partie se sublime en petits cristaux jaunes, mais la plus grande masse se liquéfie, brunit et dépose beaucoup d'iode. On sait d'ailleurs que, depuis ces travaux, M. Berthelot, en soumettant le propionitrile à une plus haute température à l'action de l'acide iodhydrique en excès, a obtenu l'hydrocarbure saturé C^3H^8, avec mise en liberté de l'iode.

L'iodhydrate de propionitrile est soluble et rapidement altérable dans l'eau et l'alcool; il est un peu soluble dans l'éther.

L'acide sulfhydrique se combine difficilement au propionitrile. Si l'on fait passer dans celui-ci un courant d'hydrogène sulfuré, ou mieux, si l'on place dans un tube une petite quantité de polysulfure d'hydrogène (protégé par un godet de verre), qui dégage de l'hydrogène sulfuré sec par sa décomposition spontanée, et que l'on scelle

ce tube, il se produit, au bout de quelques jours, de petits cristaux; mais leur formation s'arrête rapidement, et l'on n'a pu les obtenir en assez bonne quantité pour en faire l'étude.

L'acide cyanhydrique ne se combine pas directement au propionitrile. On a vu aussi qu'on ne pouvait réunir ces deux corps, par double décomposition, au moyen du chlorhydrate de propionitrile et du cyanure de potassium en solutions alcooliques.

On connaît diverses combinaisons des composés acides métalloïdiques ou métalliques avec le propionitrile; Henke (1) a décrit les composés qu'il forme avec les chlorures d'or, de platine, d'étain, d'antimoine, de titane. J'ai eu l'occasion de le combiner avec le chlorure de bore.

Chloroborure de propionitrile, $C^3H^5Az, BoCl^3$ (2).

Le chlorure de bore s'unit avec avidité au propionitrile : il suffit de distiller lentement le chlorure dans le nitrile fortement refroidi. Il se produit ainsi des cristaux blancs, sans qu'il se dégage trace de gaz. On arrête l'opération lorsque les vapeurs blanches, formées à l'air par le chlorure, commencent à paraître. On peut constater ainsi qu'une molécule de propionitrile absorbe environ une molécule du chlorure acide.

Cette substance m'a paru cristalliser en prismes droits, à base rhombe. Soumise à l'action de la chaleur, elle fond sans s'altérer sensiblement, et peut même se volatiliser en grande partie. Il reste une faible portion de résidu fixe dû à un peu de substance décomposée. Si l'on élève vivement la température, il se dégage des vapeurs acides, et la substance s'altère davantage.

---

(1) Henke, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVI, p. 280.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIII, p. 923.

Traité par l'eau, le chloroborure de propionitrile se décompose instantanément suivant l'équation

$$C^3H^5Az, BoCl^3 + 3H^2O = 3HCl + BoH^3O^3 + C^3H^5Az.$$

COMBINAISONS DU PROPIONITRILE AVEC LES ACIDES ORGANIQUES [1].

On a déjà dit, pour le formonitrile et l'acétonitrile, pourquoi l'on avait tenu à étudier l'action des acides organiques stables, spécialement de l'acide acétique, sur les anciens éthers cyanhydriques.

Propionitrile et acide acétique.

Si l'on chauffe pendant douze à quinze heures, à 200 ou 210 degrés, le propionitrile et l'acide acétique en excès, on observe, comme avec les autres nitriles, une forte contraction du mélange. En ouvrant le tube, on peut remarquer qu'il ne s'est pas formé de gaz. Si l'on distille après qu'une partie des corps primitifs a été séparée, le thermomètre monte rapidement vers 212 à 217 degrés. La liqueur, passée dans ces limites de température, ne tarde pas à se concréter. Au bout de vingt-quatre heures, elle se remplit de fines et longues aiguilles, d'aspect soyeux, d'un corps soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau, que l'on a séparées avec beaucoup de soin du reste du liquide, et soumises à l'analyse. Elles ont donné les résultats suivants :

	Expériences.		Théorie pour $Az^2 \left\{ \begin{matrix} 3C^2H^3O \\ H^3 \end{matrix} \right.$
	I.	II.	
C.....	44,84	44,75	45,00
H.....	8,05	8,19	7,50
Az.....	17,13	»	17,50
O.....	29,98	»	30,00

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 125 (séance du 21 décembre 1868).

Sans nous préoccuper encore de la manière dont s'est formé ce corps, on peut s'assurer tout d'abord que sa constitution est bien celle d'une amide acétique : il donne en effet, quand on le traite par la potasse aqueuse à chaud, de l'ammoniaque et de l'acétate de potasse. Sa constitution peut donc s'expliquer par l'union de la diacétamide à l'acétamide, et se représenter par l'une des deux formules rationnelles suivantes, qui s'équivalent :

$$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} 3C^2H^3O \\ H^3 \end{array} \right. \quad \text{ou} \quad Az \left\{ \begin{array}{l} C^2H^3O \\ C^2H^3O, \\ H \end{array} \right. Az \left\{ \begin{array}{l} C^2H^3O \\ H \\ H \end{array} \right. .$$

Ce corps résulte de l'union par l'azote de la diacétamide à l'acétamide, et l'on peut le nommer *triacétodiamide*. Il est un des nombreux composés restés à peu près oubliés jusqu'ici, que Strecker avait obtenus en 1857, dans son beau travail sur l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acétamide, et qu'il dédoubla en acétamide et diacétamide. C'est un exemple frappant d'une de ces amides doubles à radicaux monatomiques, où l'on ne saurait contester l'union par l'azote des deux amides constituantes.

La production de cet intéressant composé va être rendue plus claire, en poursuivant l'étude complète de la réaction de l'acide acétique sur le propionitrile. On a dit, en effet, plus haut, que les aiguilles de triacétodiamide ne constituent pas la masse du produit de la réaction ; elles se séparent assez rapidement au sein d'un liquide qui, au bout de quelques semaines, cristallise à son tour. Bien mieux, on peut empêcher leur formation en soumettant le propionitrile à l'action de l'acide acétique, molécule à molécule, et chauffant quelques heures seulement à 200 degrés. Dans ces conditions, la liqueur, bouillant vers 220 degrés, cristallise bientôt et ne fond plus en grande partie qu'à 68 degrés. Les cristaux ainsi formés, soumis à l'analyse, ont donné les résultats suivants :

	Expérience.	Théorie pour $C^7H^{14}Az^2O^3$.
C.	48,23	48,28
H.	8,27	8,05
Az.	16,55	16,09
O.	26,95	27,58

Soumis à l'action de la soude aqueuse, ces cristaux donnent de l'ammoniaque et un liquide en partie cristallisable. Le sel ainsi formé est de l'acétate de soude ; les dernières eaux mères, traitées par le nitrate d'argent, ont donné un précipité où l'on a dosé l'argent : $0^{gr},331$ du sel argentique ont laissé à la calcination $0^{gr},210$ d'argent, ce qui correspond à 63,44 pour 100, au lieu de 63,16 pour 100 d'argent métallique, qu'exige la théorie pour le propionate.

La substance analysée répond donc à une amide complexe où entrent les radicaux acétyle et propionyle, et sa formule

$$C^7H^{14}Az^2O^3$$

devient

$$Az\left\{\begin{array}{l} C^3H^5O \\ C^2H^3O, \\ H \end{array}\right. Az\left\{\begin{array}{l} C^2H^3O \\ H \\ H \end{array}\right.$$

C'est la *propiodiacétodiamide*, qui correspond au corps précédent (*triacétodiamide*), dans lequel un radical acétyle est remplacé par un radical propionyle. Ce corps se forme d'après l'équation

$$\underbrace{2Az\,(C^3H^5)'''}_{\text{Propionitrile.}} + \underbrace{2\,(C^2H^3O.OH)}_{\text{Ac. acétique.}}$$

$$= \underbrace{Az\left\{\begin{array}{l} C^3H^5O \\ C^2H^3O, \\ H \end{array}\right. Az\left\{\begin{array}{l} C^2H^3O \\ H \\ H \end{array}\right.}_{\text{Propiodiacétodiamide.}} + \underbrace{C^3H^5O.OH.}_{\text{Ac. propionique.}}$$

On le voit, il ne peut se produire qu'à la condition qu'il se forme de l'acide propionique libre, et l'on peut consta-

ter que cet acide existe en effet dans les produits de la distillation du mélange chauffé à 200 degrés, qui passent de 130 à 145 degrés.

La *triacétodiamide*, dont nous avons parlé ci-dessus, provient sans aucun doute de l'action prolongée d'une plus grande masse d'acide acétique sur la *propiodiacétodiamide*, premier terme qui se forme; l'action secondaire qui lui donne naissance est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{\mathrm{Az}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C^3H^5O}\\ \mathrm{C^2H^3O,}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.\mathrm{Az}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C^2H^3O}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.}_{\text{Propiodiacétodiamide.}} + \underbrace{\mathrm{C^2H^3O.OH}}_{\text{Ac. acétique.}}$$

$$= \underbrace{\mathrm{C^3H^5O.OH}}_{\text{Ac. propionique.}} + \underbrace{\mathrm{Az}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C^2H^3O}\\ \mathrm{C^2H^3O,}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.\mathrm{Az}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C^2H^3O}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.}_{\text{Triacétodiamide.}}$$

Ces corps, parfaitement cristallisés et bien définis, se contrôlent ainsi, l'un l'autre, et ne permettent plus de douter de l'existence des polyamines à radicaux simplement monatomiques, dont les membres sont liés par les points d'attraction surnuméraires de l'azote, opinion que j'avais déjà avancée en 1867 (1), avant de connaître ces faits nouveaux qui viennent en donner une preuve définitive.

COMBINAISON DU PROPIONITRILE AVEC L'ALCOOL,

$\mathrm{C^3H^5Az,\ 3C^2H^6O}$ (2).

Il existe une combinaison intéressante, dont j'ai déjà parlé à propos des produits accessoires de la préparation du propionitrile par la méthode de Pelouze, et qui est la princi-

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 468 (séance du 9 septembre 1867).

(2) *Bulletin de la Société Chimique*, t. IX, p. 5.

pale cause de la difficulté qu'on éprouve à séparer ce corps à l'état pur; elle résulte de l'union de 1 molécule du nitrile à 3 molécules d'alcool ordinaire.

Pour l'obtenir aisément, on distille vers 200 degrés, au bain d'huile, un mélange de 1 partie de cyanure de potassium avec 2 parties de sulfovinate de potasse. La chaleur liquéfie par points ce mélange, et il passe un liquide miscible à l'eau en toutes proportions et bouillant, en majeure partie, après qu'on l'a agité avec de l'oxyde de mercure pour enlever un peu d'acide cyanhydrique, à 79 degrés. Le liquide, d'odeur agréable, distillant à cette température, paraîtrait, de prime abord, être un mélange d'alcool et de propionitrile; mais, ni l'eau, ni la solution de chlorure de calcium concentré, ni le gaz chlorhydrique sec ne peuvent le dédoubler et donner raison à cette hypothèse. Bien plus, ce liquide forme à froid, avec le chlorure calcique, une masse cristalline, et s'en sépare à chaud en conservant la constance de son point d'ébullition. L'analyse a démontré qu'il répond à l'union de 3 molécules d'alcool à 1 de nitrile. Voici les nombres :

	Expérience.	Théorie pour $C^3H^5Az, 3C^2H^6O$.
C.	55,34	55,66
H.	12,17	12,36
Az.	7,52	7,22
O	24,76	24,74

La densité de vapeur de ce corps a été trouvée de 1,618; sa densité théorique, correspondant à 2 volumes, serait 6,718. La densité observée prouverait donc que, de même que la série des combinaisons cristallisées découvertes par Henke [1], formées par les nitriles avec les composés acides (chlorures d'étain, de phosphore, etc.), et qui se dédoublent en la somme des volumes de vapeurs de leurs com-

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVI, p. 280.

posants, le composé précédent se dissocie par sa vaporisation en ses molécules constitutives. Ces 4 molécules donneraient alors une densité théorique de 1,678 au lieu de 1,618, qui a été observée. Si l'on n'admettait pas ici la dissociation, il faudrait dire que la molécule $C^3H^5Az,3\,C^2H^6O$ représente 8 volumes de vapeur.

Mais, en tous cas, il nous paraît que l'on ne saurait douter que l'on ait affaire à une vraie combinaison, si l'on considère : 1° qu'un mélange de 3 molécules d'alcool avec 1 de cyanure d'éthyle devrait bouillir, non à la température observée de 79 degrés, qui coïncide très-approximativement avec la température d'ébullition 78°,4 de l'alcool lui-même, mais à un degré supérieur intermédiaire entre les températures d'ébullition 78°,4 et 96°,7 des deux composants; 2° qu'il serait difficile d'admettre qu'un tel mélange s'unisse intégralement au chlorure de calcium et s'en sépare ensuite par la chaleur, en gardant, quel que soit l'instant où on le recueille, son point d'ébullition et sa composition primitive, le chlorure de calcium n'ayant aucun effet sur le propionitrile, tandis qu'il exerce sur l'alcool une action qui diminue fortement sa tension de vapeur; 3° que le gaz acide chlorhydrique devrait séparer d'un tel mélange l'alcool, à l'état de chlorure d'éthyle, du propionitrile sur lequel ce gaz acide n'a d'action qu'au bout d'un long temps. Or on ne saurait opérer ainsi cette séparation.

On a tenté d'unir le propionitrile à divers autres corps, soit pour saisir l'ensemble de ses réactions, soit pour caractériser mieux son isomérie avec la carbylamine correspondante. C'est ainsi qu'on a constaté la difficulté de son oxydation, même avec l'oxyde d'argent et l'acide nitrique à 100 degrés; sa non-combinaison au soufre, de 15 à 200 degrés; sa non-combinaison à l'ammoniaque et à l'aniline, enfin sa tendance presque nulle à s'unir aux iodures des radicaux alcooliques dans les mêmes limites de température.

CONCLUSIONS DE LA PREMIÈRE PARTIE.

De tout ce qui précède, il résulte que les *nitriles proprement dits* sont des azotures à radical d'acide désoxygéné, dont les fonctions se rapprochent le plus de celles des amides, mais pour lesquels la triatomicité de leur unique radical carboné ne permet pas les réactions de substitution de groupes monatomiques à l'hydrogène des restes AzH^2 ou AzH, comme cela peut avoir lieu pour les monamides et diamides.

Ainsi que les amides, les nitriles se rapprochent des amines par leur constitution typique, mais ils en diffèrent profondément par la nature de leur radical triatomique, qui tend toujours à se saturer, de façon à faire passer ces corps à l'état d'amides. De là, la nécessité d'une haute température pour obtenir l'union de l'eau ou des acides oxygénés aux nitriles; car le noyau trivalent du nitrile a besoin, pour passer à l'état de radical monatomique, de dédoubler l'oxhydrile pour donner une diamide telle que

$$Az \left\{ \begin{array}{l} (C^2H^3)'''O \\ C^2H^3O \\ H \end{array} \right.$$

Cette différence profonde entre les nitriles et les amines qui contiendraient un radical d'alcool triatomique, tel que serait le noyau $(C^3H^5)'''$ de la glycérine, est bien démontrée par l'impossibilité d'unir ces nitriles aux iodures alcooliques, et, quoique les amines tertiaires à radical alcoolique trivalent n'aient pas encore été obtenues, on ne saurait confondre d'ores et déjà la glycérilamine,

$$Az\,(C^3H^5)''' = Az\,(CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2)''',$$

qui, d'après toutes les probabilités, s'unirait en tant qu'amide tertiaire aux bromures et iodures alcooliques pour

donner un bromure ou iodure d'ammonium, la confondre, dis-je, avec son isomère le propionitrile,

$$Az\,(C^3H^5)''' = Az\,(C\text{-}CH^2\text{-}CH^3)''',$$

qui ne s'unit pas à ces corps.

Les nitriles proprement dits ne sont nullement les cyanures à radicaux d'alcool : les vrais éthers qui mériteraient ce nom devraient, par hydratation, reproduire l'alcool correspondant et l'acide cyanhydrique, ou plutôt l'acide formique, l'ammoniaque et l'alcool.

Les combinaisons, ci-dessus décrites, des nitriles avec les hydracides sont-elles de vrais sels, et pouvons-nous comparer les composés tels que $Az\,(CH)''', HCl$ au chlorhydrate d'ammoniaque, AzH^3, HCl, ou de triéthylamine $Az\,(C^2H^5)^3, HCl$? Nous ne le pouvons penser. Pas plus que le noyau triatomique des nitriles, dérivé d'un radical d'acide par perte d'un atome d'oxygène, ne répond au noyau triatomique ou aux trois radicaux monatomiques des amines, les propriétés des deux classes ne peuvent se comparer. La caractéristique des sels, en effet (car c'est là leur propriété commune), c'est de pouvoir faire la double décomposition quand on les met dans des conditions favorables. Or nous avons vu que les combinaisons des hydracides avec les nitriles y sont toujours impropres. Ces combinaisons correspondent exactement aux amides dans lesquelles l'eau est remplacée, volume à volume, par l'hydracide. Gerhardt obtint, en effet, le premier, quelques-uns de ces corps en traitant les amides aromatiques par le perchlorure de phosphore [1]; il substitua ainsi dans l'amide, volume à volume, HCl à H^2O, et il observa en même temps dans la série qu'il étudiait, que, si l'on vient à chauffer ces corps, on les

---

[1] Gerhardt, *Chimie organique*, t. IV, p. 762 (Expériences inédites). Ce furent les dernières recherches de cet illustre chimiste. Il n'eut pas le temps de les terminer et de se rendre compte de la vraie constitution de ces corps; il représente le chlorhydrate de benzonitrile qu'il nomme *chlorure de benzamidyle* par C^7H^6Az, Cl.

dédouble en acide chlorhydrique et nitrile, absolument comme nous avons vu qu'agit le vide pour le chlorhydrate d'acide cyanhydrique ou des autres nitriles, et comme agissent les déshydratants ou la chaleur pour enlever H^2O aux amides et produire les mêmes nitriles. Quelles que soient donc les théories plus ou moins spéciales que l'on adopte, on ne peut logiquement se refuser à voir, dans les composés haloïdes que nous avons décrits, les correspondants des amides. En s'unissant à 2 volumes d'eau, le nitrile reproduit l'amide; en s'unissant à 2 volumes d'acide chlorhydrique, il reproduit son chlorhydrate, et ces deux corps, par la chaleur, l'action des bases ou des déshydratants, reproduisent le nitrile. Enfin, l'un et l'autre, amide et composé haloïde du nitrile, traités par les acides, donnent une diamide; les deux équations suivantes se correspondent complétement :

$$\underbrace{Az(C^3H^5.H^2O)}_{\text{Propionamide.}} + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} \Theta = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix} C^3H^5O \\ C^2H^5O + H^2O \\ H \end{matrix}\right.}_{\text{Acétopropionamide.}}$$

$$\underbrace{Az(C^3H^5.HCl)}_{\substack{\text{Chlorhydrate.} \\ \text{de propionitrile.}}} + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} \Theta = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix} C^3H^5O \\ C^2H^3O + HCl \\ H \end{matrix}\right.}_{\text{Acétopropionamide.}}$$

Il faut donc, et remarquons bien ce point important, que nous voyions, dans HCl, HBr, HI de tous les corps haloïdes ci-dessus décrits, les analogues de H^2O dans l'amide correspondante, de telle sorte que 2 volumes de ces hydracides, par leur union avec le nitrile, formant un corps doué des fonctions générales des amides, doivent se souder à la façon des 2 volumes H^2O qui leur répondent [1].

---

[1] Nous avons dit, en commençant, que les représentations symboliques ne donnent pas la vraie texture moléculaire, mais sont seulement une

Or (prenant un exemple pour fixer les idées) nous devons représenter l'acétamide par

$$Az''' \begin{cases} C^2H^3O \\ H^2 \end{cases}$$

et non par

$$Az^v \begin{cases} (C^2H^3)''' \\ H \\ OH \end{cases}$$

car cette dernière forme indiquerait qu'elle se conduit comme un hydrate, ce qui n'est pas, et qu'elle serait, de plus, saturée, ce qui ne peut être davantage admis, puisque Strecker en a obtenu des sels tels que le nitrate AzC^2H^5O, AzO^3H. Il suit de là que nous ne saurions appliquer à la formule du chlorhydrate d'acétonitrile, $Az(C^3H^5)'''HCl$, la loi qui nous guide dans la texture de nos formules rationnelles pour satisfaire à la saturation réciproque des éléments, en conservant ce qui est fondamental, c'est-à-dire la correspondance de HCl dans le chlorhydrate d'acétonitrile avec H^2O dans l'acétamide. S'il est en effet possible de satisfaire à la loi de l'atomicité dans la formule

$$Az''' \begin{cases} (C^2H^3)'''O \\ H \\ H \end{cases}$$

de l'acétamide, on ne saurait donner du chlorhydrate d'acétonitrile

$$Az'''(C^2H^3)'''HCl$$

---

représentation graphique qui indique immédiatement aux yeux, d'après des conventions généralement admises, les analogies et les propriétés fondamentales du corps représenté. On conçoit donc que ces mots : *se souder à la façon des deux volumes* H^2O *qui leur répondent*, veulent dire que les symboles adoptés pour les composés haloïdes des nitriles doivent correspondre à ceux adoptés pour les amides, de façon à montrer que HCl et H^2O ou leurs éléments forment des molécules analogues de propriétés. Prise dans un autre sens, notre écriture chimique n'aurait plus qu'une utilité contestable, et ne correspondrait qu'à des hypothèses éphémères.

une formule rationnelle où les éléments HCl correspondent à H^2O, comme nous venons de voir que se correspondent les molécules chlorhydrate d'acétonitrile et acétamide. Nous en disons de même de tous les sels haloïdes que forment les nitriles.

Pour nous expliquer la constitution de ces corps, remarquons qu'en passant du chlorhydrate de propionitrile, $Az(C^3H^5)'''HCl$, qui a une grande stabilité, au chlorhydrate d'acétonitrile, $Az(C^2H^3)'''HCl$, ou mieux à celui de formonitrile, $Az(CH)'''HCl$, corps qui ont tous le même type, nous arrivons à des composés dans lesquels l'acide chlorhydrique est si faiblement uni au nitrile, qu'il suffit de l'action du vide à la température de 15 degrés, ou d'une chaleur de 60 degrés pour le mettre en liberté; l'acide y est, spécialement dans le dernier, comme tout formé, et, tout en ayant avec les autres parties, $Az(CH)$, de la molécule les mêmes connexions que dans les corps homologues. $Az(C^2H^3)$, HCl, $Az(C^3H^5)$, HCl, il y conserve ses attaches personnelles primitives, au même titre au moins que l'eau dans un hydrate, à tel point qu'il suffit d'une quantité insignifiante de chaleur pour le faire reparaître libre avec ses forces élémentaires primitives. Il est donc nécessaire que, dans le chlorhydrate de formonitrile, l'hydracide joue le même rôle que l'eau dans la formiamide, mais en y conservant, plus encore que l'eau dans celle-ci, son individualité propre, c'est-à-dire les attractions mêmes que possédait H pour Cl dans le gaz HCl avant son union [1]; et comme nous passons, par une série continue, du chlorhydrate d'acide cyanhydrique à ceux plus stables que donnent les acides bromhydriques et iodhydriques avec le formonitrile, et surtout avec les autres nitriles, le même raisonne-

---

[1] Il est évident que j'entends par ces mots l'état, quelle que soit sa nature, des forces *intérieures* qui existent entre H et Cl dans la molécule HCl libre.

ment s'appliquera à tous ces composés liés entre eux par la plus étroite analogie [1].

Allons plus loin : on aura remarqué que parmi ces composés, presque tous ceux que donnent les acides bromhydrique et iodhydrique sont des sesquisels ; c'est ainsi que nous avons le bromhydrate de formonitrile,

$$2\,Az(CH),3\,HBr;$$

le bromhydrate et l'iodhydrate d'acétonitrile,

$$2\,AzC^2H^3,3\,HBr \quad \text{et} \quad 2\,AzC^2H^3,3\,HI;$$

le bromhydrate de propionitrile,

$$2\,AzC^3H^5,3\,HBr\ [2].$$

D'un autre côté, les expériences de MM. Bussy et Buignet et les nôtres sont venues rendre excessivement probable l'existence du sesquihydrate, $2\,AzCH,3\,H^2O$, correspondant au sesquibromhydrate. Or, comment nous expliquer la constitution de ces nouveaux corps? Les chlorhydrates des nitriles correspondant, comme nous l'avons dit, aux amides, ces sesquisels répondent à une double molécule d'amide unie par une molécule d'eau, et de même que nous devrions admettre que

$$\underbrace{\left.\begin{array}{l} Az\left\{\begin{array}{l} C^2H^3O \\ H \\ H \end{array}\right. . H \\ Az\left\{\begin{array}{l} C^2H^3O \\ H \\ H \end{array}\right. . H \end{array}\right\} O}_{\text{Hydrate d'acétamide, ou acide d'acétammonium.}} \quad \text{ou encore} \quad \left.\begin{array}{l} Az(C^2H^3)HHO.H \\ Az(C^2H^3)HHO.H \end{array}\right\} O$$

---

[1] Il n'y a pas à rapprocher la constitution de ces composés de celle des molécules complétées par de l'eau d'hydratation : 1° parce que dans ce cas les rapports entre la molécule primitive et les molécules d'eau sont très-variables dans une série de composés, tandis qu'ici nous n'avons que les rapports 1 : 1 et 2 : 3 ; et 2° parce que plusieurs de ces composés, formés par les nitriles supérieurs, sont relativement très-stables.

[2] Autant de corps dont il serait d'ailleurs à peu près impossible d'écrire

répondrait à

$$\underbrace{\left.\begin{array}{l} Az\left\{\begin{array}{l} H \\ H.H \\ H \end{array}\right. \\ Az\left\{\begin{array}{l} H \\ H.H \\ H \end{array}\right. \end{array}\right\} O.}_{\text{Oxyde d'ammonium.}}$$

nous devons admettre que

$$\underbrace{\left.\begin{array}{l} Az(C^2H^3)\,HBr \\ Az(C^2H^3)\,HBr \end{array}\right\} HBr}_{\text{Sesquibromhydrate d'acétonitrile.}}\ [A] \quad \text{répondrait à} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{l} Az(C^2H^3)\,H^2O \\ Az(C^2H^3)\,H^2O \end{array}\right\} H^2O}_{\text{Hydrate d'acétamide.}}\ [B]$$

et il en existe la preuve frappante dans le chlorhydrate d'acétamide, découvert par Strecker (¹), dont la formule

$$\left(Az\left\{\begin{array}{l} C^2H^3O \\ H^2 \end{array}\right.\right)^2 HCl$$

est justement le terme de passage

$$\left.\begin{array}{l} Az(C^2H^3).H^2O \\ Az(C^2H^3).H^2O \end{array}\right\} HCl$$

intermédiaire entre les deux corps représentés par nos deux dernières formules [A] et [B], et correspond précisément à l'union d'une double molécule d'amide par une molécule d'acide chlorhydrique (²). Nous rappelant donc ce que nous

---

une formule rationnelle qui satisfît à leurs propriétés et à la saturation des éléments.

(¹) Strecker, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIII, p. 321.

(²) En admettant que l'on adoptât pour le chlorhydrate de Strecker la formule $\left.\begin{array}{l} Az(C^2H^3)HCl.H \\ Az(C^2H^3)H^2O.H \end{array}\right\} O$, resterait toujours la même difficulté : expliquer la saturation des trois atomicités de Az par (C^2H^3), H et Cl, en conservant toujours l'analogie dans les formules $Az(C^2H^3)HCl$ et $Az\left\{\begin{array}{l} C^2H^3O \\ H^2 \end{array}\right.$ de ces deux corps analogues.

disions tout à l'heure de l'analogie intime de production, de décomposition et de réactions des sels haloïdes des nitriles et de leurs hydrates ou amides, nous sommes ramenés au parallèle suivant :

Amides.	*Composés haloïdes des nitriles.*
2 vol. $CHAz + 2$ vol. H^2O ..... (Formiamide.)	2 vol. $CHAz + 2$ vol. HCl (Chlorhydrate de formonitrile.)
4 vol. $CHAz + 6$ vol. H^2O. ..... (Hydrate d'acide cyanhydrique.)	4 vol. $CHAz + 6$ vol. HBr (Brombydrate d'acide cyanhydrique.)
2 vol. $C^2H^3Az + 2$ vol. H^2O ..... (Acétamide.)	2 vol. $C^2H^3Az + 2$ vol. HCl (Chlorhydrate d'acétonitrile.)
4 vol. $C^2H^3Az + 6$ vol. H^2O ..... (Corps inconnu du type oxyde d'ammonium.)	4 vol. $C^2H^3Az + 6$ vol. HBr (Bromhydrate d'acétonitrile.)
4 vol. $C^2H^3Az + 4$ vol. $H^2O + 2$ vol. HCl.. (Chlorhydrate d'acétamide.)	
Etc.....	Etc.....

Malgré toute l'importance que nous attachons à bon droit aujourd'hui à la théorie de l'atomicité, telle que nous l'appliquons pour représenter et expliquer la constitution des corps, il est impossible de méconnaître le rapprochement des composés précédents et de se soustraire à ce fait général, que, dans la première série, l'ensemble H^2O contenu dans les amides peut être partiellement ou en totalité remplacé par HCl, HBr pour former les composés des nitriles que nous venons de décrire ; de telle manière que les corps ainsi obtenus, soit en partant des amides, comme l'a fait Gerhardt, soit en partant des nitriles, comme je l'ai fait, correspondent par toutes leurs propriétés aux amides elles-mêmes ; que HCl, HBr remplit dans ces corps le rôle de H^2O, non-seulement au point de vue d'une saturation volume à volume, mais au point de vue de la saturation réciproque des deux portions (nitrile et eau, ou nitrile et hydracide) de la molécule ; que l'assemblage HBr joue dans le

bromhydrate $2Az(C^2H^3)'''3HBr$ le même rôle que dans le bromhydrate d'acétamide, $2AzC^2H^3.2H^2O.HBr$, qui correspond lui-même à un corps du type oxyde d'ammonium; et que, par conséquent, il faut arriver à s'expliquer l'union moléculaire et le remplacement total ou partiel de l'ensemble H^2O de l'amide par l'hydracide, dans le composé haloïde correspondant du nitrile, par le fait de la saturation incomplète des éléments de HCl, HBr dans ces corps, si frappante dans le chlorhydrate de formonitrile, saturation incomplète qui paraît laisser à HCl, HBr, après leur union au nitrile, une partie des liens ou plutôt des forces qui reliaient leurs atomes avant leur combinaison, et leur permet, gardant encore, si je puis m'exprimer ainsi, une partie de leur existence propre, de jouer, dans certains cas, le même rôle qu'un élément diatomique, et de réunir en une seule molécule deux corps du type AzH^3, comme le ferait H^2O lui-même.

DEUXIÈME PARTIE.

DES CARBYLAMINES.

On a dit, au commencement de la première Partie, que l'on pouvait concevoir plusieurs classes de nitriles, dérivés par déshydratation des sels ammoniacaux ou des sels d'amines à acides gras; que la déshydratation des sels ammoniacaux produisant les nitriles ordinaires (anciens éthers cyanhydriques), la déshydratation des formiates d'amines devrait reproduire une classe d'isomères nouveaux, d'après l'équation générale suivante, où R′ représente un radical alcoolique monatomique :

$$\underbrace{\left(Az\left\{\begin{matrix}R'\\H^2\end{matrix}\right.\right)CH^2O^2}_{\text{Formiate d'amine.}} = 2H^2O + Az\left\{\begin{matrix}R'\\C\end{matrix}\right.$$

Quoique ce ne soit pas la considération théorique précédente qui nous ait conduit à la découverte de ces nouveaux nitriles, et que cette équation n'ait pas encore été complétement réalisée, nous avons réussi à obtenir la réaction inverse, c'est-à-dire à transformer successivement, en les chauffant avec l'eau, les carbylamines en formiamides et en formiates d'amines. On ne saurait donc tout d'abord considérer cette nouvelle classe de corps, sous un rapport qui établisse plus clairement leur liaison théorique avec les anciens nitriles que l'on a étudiés dans la première Partie de ce travail.

La découverte des nouveaux cyanures, auxquels j'ai donné le nom de *carbylamines* (qu'on me permettra d'employer en attendant, pour abréger, sauf à expliquer plus loin cette dénomination), est née de l'observation d'une propriété aussi inattendue que profondément intéressante du cyanure d'argent. Cherchant un procédé pratique pour obtenir de

bonnes quantités de cyanure d'éthyle pur, je songeai tout naturellement à traiter le cyanure d'argent par l'iodure d'éthyle, et j'observai (E. Meyer l'avait du reste vu avant moi) qu'il se forme ainsi un composé cristallin à froid, visqueux à 100 degrés, qui est une combinaison répondant à la formule $CAg\,Az, C^3H^5Az$. Ce composé, quand on le soumet à la distillation sèche, donne vers 160 degrés un liquide d'une odeur des plus repoussantes, mélange complexe d'une extrême altérabilité que E. Meyer avait aussi obtenu, et qu'il prit pour du cyanure d'éthyle ordinaire sali d'impuretés. Mais j'observai que, si on laisse pendant plusieurs mois ce liquide déposer une résine noirâtre, et si on le soumet alors à des distillations répétées, après en avoir toutefois séparé à — 15 degrés quelques produits cristallins, on obtient un corps bouillant vers 80 degrés et non à 97°,5, comme le cyanure d'éthyle pur, et présentant la propriété de s'unir violemment aux hydracides anhydres. Ce liquide avait de plus la composition du cyanure d'éthyle. Sans s'expliquer encore la nature de l'isomérie, on ne pouvait en douter, aussi l'annonçai-je immédiatement [1], non sans m'être assuré que cette propriété du cyanure d'argent de donner des isomères se généralisait pour tous les iodures que j'avais employés.

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIII, p. 924 (26 novembre 1866). En terminant la Note que j'indique ici, je disais : « Je me propose de donner bientôt le résultat de mes recherches sur une classe de corps qui paraissent être de nouveaux isomères des éthers cyanhydriques. » Pendant que je poursuivais les détails de ce que j'annonçais ainsi, M. Naquet publiait, quelques mois après, dans son second volume de *Principes de chimie fondée sur les théories modernes*, t. II, p. 421, 2e édit., les lignes suivantes : « M. Gautier a découvert un cas d'isomérie très-remarquable. Le cyanure d'éthyle préparé par l'action du cyanure d'argent sur l'iodure d'éthyle, n'est point identique avec celui qui résulte de l'action du cyanure de potassium sur le sulfovinate de potasse : le premier est volatil à 82 degrés, a une odeur désagréable et se combine à froid instantanément avec l'acide chlorhydrique en développant de la chaleur comme l'ammoniaque; le second bout à 98 degrés, a une odeur éthérée qui n'est

Cette exception, que présente le cyanure d'argent, et que l'on tâchera d'expliquer plus loin, était tellement singulière et inattendue, que déjà plusieurs fois, depuis quelques années, des corps appartenant à la classe des carbylamines avaient été entre les mains d'habiles chimistes, qui avaient méconnu leur remarquable constitution et attribué à des irrégularités de leurs expériences, ou à des exceptions dues aux séries spéciales des radicaux dont ils avaient tenté de faire les cyanures, les faits exceptionnels qu'ils observaient. La constitution et les propriétés communes à tous ces corps, et la réaction générale qui leur donne naissance leur échappaient complétement. C'est ainsi que,

---

point désagréable lorsqu'il est pur, et exige un certain temps pour s'unir aux hydracides. On s'expliquerait peut-être les différences entre ces deux isomères en représentant le cyanure d'éthyle ordinaire par la formule

$$(C^3H^5)'''Az,$$

et le cyanure de M. Gautier par

$$\left.\begin{matrix} C^{IV} \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Az.$$

(Communication particulière.) »

Ces deux citations prouvent bien que j'avais obtenu les nouveaux cyanures dans le courant de l'année 1866; dans le mois d'août 1867, une Note de M. W. Hofmann (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 335 [août 1867]) annonça qu'en traitant l'aniline par le chloroforme et la potasse il se forme un cyanure isomère du benzonitrile; il ajoutait en même temps que *cette réaction* donnait de nouveaux isomères des éthers cyanhydriques si l'on remplace l'aniline par l'éthylamine, l'amylamine; c'était, par une autre méthode, les carbylamines dont j'avais déjà annoncé la découverte. Un numéro suivant (voir *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 389 et 468) contenait à la fois un Mémoire de W. Hofmann et de moi, dans lequel nous donnions tous les deux la méthode de l'action des iodures alcooliques sur le cyanure d'argent, dont parle déjà le passage du livre de M. Naquet cité plus haut, et publié plus de six mois auparavant. Dans ce premier Mémoire que je publiais sur ces corps, j'indiquais d'ailleurs la transformation de l'éthylcarbylamine en acide formique et éthylamine, par son hydratation en présence des acides. Il ne me paraît donc pas qu'il puisse rester de doute sur la priorité de ma découverte. Je renverrai d'ailleurs le lecteur aux diverses Notes que j'ai publiées alors (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 468, 862 et 901), ainsi qu'au *Bulletin de la Société Chimique*, t. VIII, p. 400.

sans parler de Meyer qui avait cru que le corps obtenu par lui, en distillant le cyanure double d'argent et d'éthyle, était le cyanure d'éthyle ordinaire impur [1], et de Schlag-

---

[1] E. Meyer, *Journal fur praktische Chemie*, t. LXVIII, p. 279 (1856).

Je me fais un devoir de rendre ici à E. Meyer (que j'ai cité du reste dès ma première Note, aux *Comptes rendus des séances des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 468, mais dont je n'ai connu que très-tard, dans le courant de mes premières recherches, le remarquable travail) la justice qui lui est due, et de bien établir l'historique de cette découverte. On peut dire que Meyer a obtenu l'éthylcarbylamine et en a observé les réactions caractéristiques, quoique, durant son travail, il n'ait pas été frappé un seul instant de l'idée d'*isomérie*. En effet, son Mémoire est intitulé : « *Sur le cyanure d'éthyle* et sur un nouveau mode de formation de l'éthylamine ». Le cyanure d'éthyle qu'il admet, comme tout le monde alors, être bien le cyanure connu, n'est en réalité que l'éthylcarbylamine. Il le produit, en effet, soit en traitant le cyanure jaune par le sulfovinate de potasse, soit en distillant avec l'eau et la potasse le résultat de l'action du cyanure d'argent sur l'iodure d'éthyle. Par la première de ces réactions il obtient un liquide qu'il sépare par l'action de l'acide chlorhydrique en éthylamine et en une huile qui produit la réaction de Dumas par son hydratation (acide propionique et ammoniaque), et il dit, p. 282 : « *Ce liquide bouillant à* 88 *degrés paraissait donc être un mélange de deux corps dont l'un donne l'éthylamine et dont l'autre subit la décomposition indiquée par Frankland* (par Dumas). La purification de cette substance m'a présenté trop de difficulté. » Bien mieux, il ajoute, p. 287 : « L'acide formique qui devrait se produire d'après l'équation

$$C^3H^5N + 2H^2O = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H^2 \end{matrix}\right\} N + CH^2O^2,$$

je ne l'ai pas trouvé dans le résidu de potasse, » et plus loin : « On peut admettre que cet acide formique est oxydé par l'oxyde d'argent. » (Meyer obtient le prétendu cyanure d'éthyle en traitant le sel double d'argent par la potasse aqueuse, et distillant; de là, l'oxyde d'argent dont il parle.) Mais il ajoute qu'*il a obtenu la réduction des sels mercuriques et du nitrate d'argent*. Meyer avait donc non-seulement obtenu le nouveau cyanure d'éthyle, mais il avait observé le résultat de son hydratation et de son dédoublement en acide formique et éthylamine, que M. W. Hofmann pense avoir annoncé le premier. Toutefois on ne peut douter, d'après l'intitulé même du travail de Meyer et la lecture de ce Mémoire, qui débute par cette considération que, si l'acide cyanhydrique donne en s'hydratant l'acide formique et l'ammoniaque, le cyanure d'éthyle, son homologue, doit donner l'acide formique et l'éthylamine, que son auteur a toujours cru avoir affaire au *cyanure d'éthyle ordinaire*, auquel il attribue tout le temps la production de l'éthylamine, sauf dans le seul passage, cité plus haut, qui est comme un éclair de vérité bientôt oubliée, où le *produit de la distillation du cyanure jaune avec le cya-*

denhauffen (1), qui avait fait la même expérience et commis la même erreur, c'est ainsi, dis-je, que déjà en 1857 MM. Cahours et Hofmann (2) avaient essayé de préparer le cyanure d'allyle par le cyanure d'argent et l'iodure d'allyle, et obtenu un produit impur, dont ils ne poursuivirent pas l'étude; ce produit contenait l'allylcarbylamine. Plus tard en effet Lieke (3), en 1859, revint sur ce cyanure et obtint, par la même réaction, un corps ayant bien la composition [C^3H^5. C Az], bouillant de 96 à 106 degrés, d'une odeur pénétrante très-pénible, mais qui lui donna, par la potasse, des gaz alcalins et de l'acide formique. C'était donc bien l'allylcarbylamine, mais il ne reconnut pas qu'il avait un isomère du cyanure d'allyle ordinaire, obtenu par Claus (4) en 1864, et qui donne par la potasse de l'acide crotonique.

En 1861, Huebner produisit les cyanures des radicaux des

---

nure de potassium lui a paru être un mélange de deux corps. Mais l'affirmation nette et positive de l'isomérie, les conditions dans lesquelles elle se produit et la généralisation de cette intéressante observation, me sont, je le pense, entièrement dues.

On voit combien il m'eût été aisé de connaître cette transformation des carbylamines en amines et acide formique, si, comme le pensait M. W. Hofmann, j'avais eu connaissance du travail de Meyer. Mais ce Mémoire je ne le connus pas d'abord; aussi ne parlai-je de cette réaction importante qu'en 1867, plus d'un an après le commencement de mes travaux sur ces nouveaux composés, lorsque la suite de mes recherches m'eut amené à la découvrir (*voir* le Mémoire déjà cité, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 468).

D'ailleurs la réaction sur laquelle M. W. Hofmann pense devoir fonder ses droits de priorité avait été vue déjà, non-seulement par Meyer en 1856, mais par Lieke en 1859, avec le cyanure d'allyle isomère qu'il prenait aussi pour le cyanure ordinaire, et qui lui donna par déshydratation de l'acide formique et des gaz alcalins.

(1) Schlagdenhauffen, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLVIII, p. 228 (1859).

(2) Cahours et Hofmann, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 460.

(3) Lieke, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXII, p. 316.

(4) Claus, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 58, et *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. III, p. 461.

acides gras en chauffant le cyanure d'argent avec les chlorures de ces radicaux. Ces corps intéressants, traités par l'eau, se dédoublent en acide cyanhydrique et acide gras. Le cyanure d'acétyle donne ainsi l'acide cyanhydrique et l'acide acétique, le cyanure de bromacétyle, les acides cyanhydrique et bromacétique. Ce sont là, à ce qu'il me semble, des *carbylamides* analogues aux carbylamines et leur réaction caractéristique se passe comme il suit :

$$Az \left\{ \begin{matrix} C'' \\ C^2H^3O \end{matrix} \right. + H^2O = Az\,CH + C^2H^3O.OH,$$

c'est-à-dire que le carbone du radical et celui du cyanogène ne sont pas unis directement, mais seulement par l'intermédiaire de l'azote. C'est encore sous l'influence du cyanure d'argent que se produit cette classe de corps dont la constitution me paraît avoir encore été méconnue.

On le voit, la connaissance de cette remarquable propriété du cyanure d'argent avait échappé jusque-là, malgré sa généralité qui s'étend à toutes les séries de radicaux, tant alcooliques qu'acides, tant de la série grasse que de la série aromatique.

Des essais tentés pour remplacer le cyanure d'argent par le cyanure de potassium, de zinc, de mercure (?), le ferrocyanure de plomb, etc., et les iodures alcooliques par les chlorures, ne nous ont donné aucun résultat satisfaisant. Mais en chauffant les sulfo-alcoolates alcalins avec le cyanure de potassium ou même le cyanure jaune, on obtient toujours une petite quantité des nouveaux isomères mélangés aux cyanures anciens.

Ainsi, pour bien fixer ce fait général, nous dirons que lorsqu'on traite le cyanure d'argent par l'iodure d'un radical d'alcool, il se produit un cyanure double d'argent et de ce radical, et que le cyanure alcoolique que l'on peut extraire de ce sel par divers moyens, est un isomère des anciens nitriles, caractérisé en ce qu'en s'hydratant il se

transforme en formiamide méthylique, éthylique,..., puis en formiate de l'amine qui correspond à son radical alcoolique, tandis que les anciens cyanures donnent, par absorption de 2 molécules d'eau, le sel ammoniacal de l'acide gras qui correspond à la totalité des atomes de carbone.

La constitution de ces corps et le nom de *carbylamines* qui en a été déduit résultent clairement d'un petit nombre de propriétés importantes et caractéristiques que je développerai ici sur des exemples.

J'ai oxydé la méthylcarbylamine par l'oxyde de mercure, et obtenu ainsi directement le cyanate de méthyle de M. Wurtz, ou carbimide méthylique, suivant l'équation

$$Az\left\{\begin{matrix} C'' \\ CH^3 \end{matrix}\right. + HgO = Az\left\{\begin{matrix} CO'' \\ CH^3 \end{matrix}\right. + Hg$$

or il est impossible de ne pas donner aux cyanates de M. Wurtz la constitution $Az\left\{\begin{matrix} CO \\ R' \end{matrix}\right.$ des carbimides; en effet, traitée par l'ammoniaque, la méthylcarbimide reproduit la méthylurée

$$Az\left\{\begin{matrix} CO \\ CH^3 \end{matrix}\right. + AzH^3 = Az^2\left\{\begin{matrix} CO \\ CH^3 \\ H^3 \end{matrix}\right.$$

Bouilli avec la potasse le même corps, donne l'acide carbonique et la méthylamine

$$Az\left\{\begin{matrix} CO \\ CH^3 \end{matrix}\right. + 2KHO = CO^3K^2 + Az\left\{\begin{matrix} H^2 \\ CH^3 \end{matrix}\right.$$

ce qui prouve bien qu'il n'est autre qu'une amide carbonique.

Si donc le cyanate de méthyle est $Az\left\{\begin{matrix} CO \\ CH^3 \end{matrix}\right.$, le cyanure qui produit ce corps par son oxydation directe à froid ne peut être que $Az\left\{\begin{matrix} C \\ CH^3 \end{matrix}\right.$.

D'un autre côté, si l'on hydrate les carbylamines avec cer-

taines précautions, on obtient les formiamides correspondantes, ainsi :

$$Az \left\{ \begin{matrix} C \\ C^2H^3 \end{matrix} \right. + H^2O = Az \left\{ \begin{matrix} CHO \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix} \right.$$

réaction qui indique bien à son tour dans quels rapports avec l'azote se trouvent le carbone du cyanogène et celui du radical.

Il est donc impossible de donner à ces corps une autre constitution que celle qu'indique le symbole $Az \left\{ \begin{matrix} C'' \\ R' \end{matrix} \right.$, et d'admettre que l'atome de carbone resté isolé y soit autre chose que diatomique, car ces cyanures s'unissent directement aux acides chlorhydrique, bromhydrique, . . ., pour donner des chlorhydrates, bromhydrates, etc. De là le nom de *carbylamines,* indiquant l'existence de cet atome de carbone isolément uni à l'azote, et la propriété générale de ces corps de se combiner aisément aux acides. Ce nom se prête d'ailleurs facilement aux mots composés.

La constitution de ces composés étant connue, il nous reste à en donner les propriété générales :

1° Par leur hydratation complète, les carbylamines reproduisent le formiate de l'amine correspondant au radical d'alcool qui entre dans leur molécule;

2° Elles se conduisent comme des amines se combinant vivement à la température ordinaire, aux acides tant hydrogénés qu'oxygénés, à l'abri du contact de l'eau ;

3° Les iodures alcooliques s'unissent à elles, souvent à la température ordinaire, pour former des composés éminemment altérables;

4° Elles sont d'une très-grande oxydabilité, et donnent par leur oxydation, outre des produits complexes, les cyanates ou carbimides correspondants;

5° Leurs propriétés physiques diffèrent, comme leurs propriétés chimiques, de celles des anciens nitriles: elles sont

d'une odeur pénible, moins denses en général que les nitriles ordinaires, et bouillant à une température inférieure à eux.

Nous avons donné (*voir* première Partie, Formonitrile), les raisons qui nous ont fait placer l'acide cyanhydrique CHAz dans la classe des nitriles ordinaires. Mais il était indispensable de se demander s'il n'existait pas ou ne pouvait pas exister deux cyanures d'hydrogène: l'un déjà connu, qui est le formonitrile ou acide cyanhydrique $Az\,(CH)'''$; l'autre, la première des carbylamines, $Az\left\{\begin{matrix}C'' \\ H\end{matrix}\right.$. Nous pensons pouvoir affirmer que ce dernier corps n'existe pas. Plaçons-nous en effet dans l'hypothèse qu'on puisse obtenir ces deux composés isomères, quelles seraient leurs propriétés? Le premier dériverait, en tant que nitrile ordinaire, d'un sel ammoniacal à acide gras d'un même nombre d'atomes de carbone, par conséquent du formiate d'ammoniaque par perte de 2 molécules d'eau; le second, en tant que carbylamine, dériverait d'un formiate d'amine contenant un même nombre d'atomes de carbone que lui, c'est-à-dire encore du formiate d'ammoniaque. Les corps générateurs se confondraient donc en un seul et même corps dont la déshydratation ne peut donner naissance qu'à un seul et même nitrile. Réciproquement, le premier, appartenant à la classe des nitriles proprement dits, doit jouir de la propriété des corps de cette classe, de donner, par son hydratation sous l'influence de la potasse ou des acides, l'ammoniaque et l'acide gras correspondant, c'est-à-dire, dans ce cas particulier, l'acide formique; le second, en tant que carbylamine, aurait, dans les mêmes conditions, la propriété de produire, en même temps que l'acide formique l'amine du radical R qui entre dans sa molécule $Az\left\{\begin{matrix}C \\ H\end{matrix}\right.$ et qui est H dans ce cas spécial, c'est-à-dire encore l'ammo-

niaque et l'acide formique. Ces considérations paraissent donc montrer que les premiers termes des deux séries homologues, nitriles proprement dits et carbylamines, semblent se confondre dans un terme unique AzCH.

Toutefois, malgré notre conviction qu'il ne peut exister deux corps chimiquement isomères ayant la composition AzCH, et quoique nous pensions que ce composé représente, si l'on peut s'exprimer ainsi, le point commun de raccordement des deux séries isomères de cyanures qui font le sujet de ce travail, nous avons mis un grand soin à savoir si l'expérience confirmait ces idées.

On s'est demandé d'abord si l'acide cyanhydrique anhydre provenant du cyanure jaune, du cyanure de mercure, du cyanure d'argent, ne serait pas un mélange des deux isomères. On a vu (première Partie) que l'on avait résolu cette question négativement pour le premier de ces corps en soumettant 600 grammes environ d'acide cyanhydrique anhydre, fait avec le prussiate jaune de potasse, à des cristallisations répétées, séparant chaque fois les cristaux, s'assurant de l'identité de leur point de fusion (— 14°) et d'ébullition (26°,1), puis recommençant sur la portion restante, et constatant que, jusqu'à la fin, on avait bien un corps identique. La question était plus intéressante sans doute avec le CHAz provenant du cyanure d'argent; en effet, la réaction qui donne naissance aux carbylamines, peut s'expliquer *à priori* en admettant que ce cyanure a la constitution $Az \left\{ \begin{matrix} C'' \\ Ag \end{matrix} \right.$, et non $Az\,(C\text{-}Ag)'''$, qui correspondrait aux autres cyanures, et l'on pouvait espérer obtenir le nouveau corps en faisant agir sur lui l'hydrogène sulfuré suivant l'équation

$$2\,Az \left\{ \begin{matrix} C'' \\ Ag \end{matrix} \right. + H^2S = 2\,Az \left\{ \begin{matrix} C \\ H \end{matrix} \right. + Ag^2S\,.$$

Il n'en a rien été toutefois, et l'acide cyanhydrique ainsi produit a été trouvé physiquement et chimiquement iden-

tique avec celui du cyanure de potassium, d'ammonium et du cyanure jaune ([1]).

Puisqu'on produit les carbylamines par la réaction d'un iodure alcoolique sur le cyanure d'argent, on pouvait espérer obtenir la première de ces carbylamines, $Az\left\{\begin{matrix}C\\H\end{matrix}\right.$, par l'action de l'acide iodhydrique sur le même cyanure. On a donc fait lentement passer le gaz iodhydrique sec sur le cyanure d'argent et observé une vive réaction donnant une grande quantité d'iodhydrate d'acide cyanhydrique, ainsi que de l'acide cyanhydrique libre, qui, examiné, a été encore trouvé identique avec l'acide ordinaire.

Enfin, craignant que la carbylamine $Az\left\{\begin{matrix}C\\H\end{matrix}\right.$, si elle venait à se former dans ces réactions, ne se décomposât dans un milieu acide, on a tâché de substituer H à Ag dans CAg Az au sein d'une liqueur alcaline. Pour cela, le cyanure d'argent humide a été placé en présence de l'amalgame de sodium à $\frac{1}{100}$. Sous cette influence, le cyanure d'argent disparaît presque instantanément; l'argent s'unit au mercure, et le sodium le remplace intégralement. En agissant au sein de l'eau avec un amalgame moins riche en sodium, on observe les mêmes phénomènes, et, si l'on distille, on n'obtient qu'une trace d'ammoniaque, et corrélativement un peu de formiate.

([1]) Points d'ébullition de CHAz du CAgAz : 28°,2; 28°,4; 28°,4; moyenne : 28°,35. — Mon thermomètre marquait : 2°,1 dans la glace fondante; 24 degrés étaient en dehors de la vapeur, à la température moyenne de 15 degrés; différence à ajouter pour cette dernière correction : 0°,05. — Baromètre : H = 765,4; différence pour H à retrancher : 0°,16. — Point d'ébullition corrigé : 26°,14, au lieu de 26°,1 qu'on a trouvé pour l'acide CHAz du cyanure jaune.

Le point de fusion du cyanure d'hydrogène provenant de CAgAz a été trouvé de 14°,1 au-desous de zéro. — Point de fusion de l'acide cyanhydrique du cyanure jaune : 14°,0 au-dessous de zéro.

Les deux acides s'unissent également à HCl. Tous les deux, bien refroidis, traités par le sodium, donnent le même cyanure.

Enfin on a fait passer longtemps de l'hydrogène dégagé de l'amalgame de sodium ou du zinc sur du cyanure d'argent sec ou humide, et, dans aucun cas, on n'a obtenu $Az\left\{\begin{matrix}C\\H\end{matrix}\right.$.

Il nous paraît donc bien démontré, autant par la théorie que par l'expérience : 1° qu'il n'existe qu'un corps ayant la composition AzCH (¹), et que ce corps est le formonitrile ou acide cyanhydrique ordinaire; 2° que la constitution (en attachant à ce mot le sens qu'on est convenu de lui donner aujourd'hui), que la constitution du cyanure d'argent $Az(C\text{-}Ag)'''$ est la même que celle des autres cyanures métalliques, et qu'il est impossible d'expliquer la formation des carbylamines par l'hypothèse que la formule qui indiquerait cette constitution soit $Az\left\{\begin{matrix}C\\Ag\end{matrix}\right.$.

Voulant cependant savoir si la production des carbylamines est due à un changement isomérique que le cyanure d'argent imprimerait aux nitriles ordinaires qui se formeraient d'abord, puis subiraient cette transformation sous son influence, j'ai chauffé longtemps l'acide cyanhydrique et l'acétonitrile en tubes scellés, chacun avec du cyanure d'argent. Dans aucun cas, je n'ai observé la formation de carbylamine. Je n'ai pas réussi davantage avec l'iodure d'argent.

La production de ces corps ne peut donc s'expliquer par aucune de nos théories chimiques proprement dites, et elle doit nous confirmer dans cette idée, qu'il est absolument impossible, non-seulement de prévoir les réactions, mais aussi de s'en rendre un compte sérieux et exact autrement que par l'étude des phénomènes thermiques qui les accompagnent. Ces dernières considérations seules, quelles que soient l'admirable langue de nos symboles et la

(¹) Il est bien entendu qu'on n'exclut pas ici les polymères de AzCH qui peuvent et doivent exister.

délicatesse avec laquelle nous puissions les manier, nous conduiront à résoudre cette seconde partie du problème : la mesure des forces qui entrent en réaction, pour dissocier, transporter ou souder les diverses parties de la molécule.

Division des carbylamines.

On a vu que les propriétés générales des carbylamines nous font leur attribuer la constitution $Az \left\{ \begin{matrix} C'' \\ R' \end{matrix} \right.$, où R′ indique un radical alcoolique monatomique. Mais on conçoit que ce radical puisse être dérivé d'un alcool ordinaire, d'un isoalcool, d'un phénol, etc. : de là plusieurs groupes tous isomères avec les nitriles connus, et isomères aussi entre eux. On donnera le nom de *carbylamines proprement dites*, *isocarbylamines*, etc., à chacun de ces groupes. Nous allons successivement décrire pour chacun d'eux les corps que nous avons obtenus.

I. — Carbylamines proprement dites.

§ 1. — Méthylcarbylamine (1).

Préparation. — On chauffe en vase clos pendant quelques heures à 120 degrés un mélange de 2 molécules de cyanure d'argent (2) avec 1 molécule d'iodure de méthyle. Le sel double s'étant produit (ce qui se reconnaît à ce que la masse devient compacte, gris-jaunâtre et molle à chaud, sans toutefois acquérir encore la teinte brune, qui est le

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 465, 801 et 862. — *Bulletin de la Société Chimique*, t. VIII, p. 216, 284 et 395.

(2) Même quand on a du cyanure de potassium pur, ce qui est bien difficile, il vaut mieux faire le cyanure d'argent en précipitant l'azotate d'argent par la solution aqueuse d'acide cyanhydrique. Quelles que soient les précautions que l'on prenne avec le cyanure de potassium, et quoique on acidifie d'avance la liqueur, il y a toujours de l'argent dissous, et le précipité n'est jamais du cyanure d'argent pur.

signe qu'on a chauffé trop longtemps et que le produit s'est altéré), on broie le tout, et on place la poudre dans un matras avec les deux tiers de son poids de cyanure de potassium et le même poids d'eau. Le cyanure alcalin réagit alors sur le sel double [$CAzCH^3$, $CAgAz$] qui s'était formé, s'unit avec échauffement au cyanure d'argent et met la méthylcarbylamine en liberté; elle vient bientôt surnager; en distillant le tout au bain d'eau salée, on l'obtient presque pure et, quand on a bien opéré, en quantité à peu près théorique (108 grammes au lieu de 116) (1).

Pour la purifier, on la lave à l'eau froide salée, qui en dissout une faible quantité, mais en même temps sépare un peu de méthylamine et quelques produits d'une odeur des plus pénibles; on la dessèche sur la chaux(2), et on la rectifie; on s'aperçoit alors qu'elle est presque pure, car son point d'ébullition ne varie guère qu'entre 58 et 59 degrés (3).

On peut aussi, pour obtenir le sel double $CAzCH^3$, $CAgAz$ opérer en vase ouvert en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le cyanure d'argent placé dans un ballon muni d'un réfrigérant de Liebig; la réaction des deux sels ne

---

(1) L'eau elle-même décompose déjà le cyanure double, et on obtient de la méthylamine dans la partie aqueuse du produit distillé. En effet, celui-ci ayant été saturé exactement par HCl et évaporé, le résidu a été repris par l'alcool absolu chaud, et la partie dissoute évaporée encore et additionnée alors d'eau et de chlorure de platine. On a dosé le platine dans le chloroplatinate obtenu, et trouvé $Pt = 41,52$ pour 100, au lieu de 41,23 que demande le chloroplatinate de méthylamine. Il nous intéressait de savoir qu'il ne se forme dans ces conditions que de la méthylamine. Le peu d'ammoniaque qui l'accompagne provient, sans aucun doute, de l'action de l'eau sur le cyanure de potassium.

(2) Les carbylamines laissées pendant quelque temps avec le chlorure de calcium contractent avec lui une faible combinaison cristalline, que l'eau décompose du reste très-facilement.

(3) Il est absolument impossible d'obtenir la méthylcarbylamine par le procédé de la distillation sèche du sel double qu'elle forme avec le cyanure d'argent, non qu'elle ne se produise ainsi en petite quantité, mais à cause de la décomposition et de l'énorme boursouflement de la masse pâteuse.

commence à 100 degrés qu'au bout d'un certain temps; il faut, dans ce nouveau cas, pour 100 parties de cyanure d'argent, ajouter 68 parties d'iodure de méthyle.

Le liquide bouillant de 58°,5 à 59°,5 a été analysé et a donné les résultats suivants :

	Expérience.	Théorie pour $CAzCH^3$.
C.....	58,32	58,51
H.....	7,39	7,32
Az.....	33,85	34,14

C'est bien la composition qui répond à la formule C^2H^3Az.

Propriétés. — La méthylcarbylamine est un liquide incolore, mobile, qui, porté dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, se concrète en un corps solide blanc, opaque, dont le point de fusion a été trouvé de —45 degrés, en opérant comme il a été dit pour l'acétonitrile (*voir* p. 131, première Partie). Quand elle est pure, son odeur est agréable et rappelle bien celle de l'acétonitrile, puis ses vapeurs arrivant à l'arrière-gorge y font ressentir une insupportable amertume (1); très-diluées dans l'air, ces vapeurs rappellent fortement les odeurs phosphorées et l'ozone, peut-être parce qu'elles s'oxydent. Quand le corps est impur, cette odeur est des plus pénibles et des plus envahissantes, elle excite les nausées. Sa saveur amère est

(1) On n'oserait affirmer absolument que l'odeur très-pénible qui caractérise en général les carbylamines soit due à une impureté, et qu'à l'état de pureté parfaite, leur odeur soit agréable; mais on a remarqué qu'à mesure qu'on a appris à obtenir des corps plus purs, cette odeur disparaît peu à peu, tandis que les produits très-riches en matières altérables que l'on obtient par la distillation sèche des sels doubles d'argent, sont tellement horribles à respirer, que la moindre quantité infecte de grands espaces et ne peut être longtemps supportée. On a remarqué encore qu'un certain nombre de distillations enlèvent aux carbylamines pures une grande partie de leur odeur, qui devient plus pénible quand leur vapeur est répandue dans l'air, ce qui paraîtrait dénoter qu'elle est corrélative à leur oxydation. Toutefois, on n'a pu trouver trace d'ozone dans de l'air où l'on avait laissé séjourner des carbylamines.

des plus désagréables ([1]). L'eau à laquelle elle surnage la dissout en partie. Il est remarquable que certaines solutions salines, telles que les sels neutres d'ammoniaque et de magnésie, la dissolvent en beaucoup plus grande quantité que l'eau pure. Elle se sépare de ces solutions par la chaleur. Elle bout à 59°,6 sous la pression de 760 millimètres.

La densité de la méthylcarbylamine à l'état liquide a été trouvée, à 4 degrés, de 0,7557; la densité que j'ai trouvée pour l'acétonitrile isomère est de 0,8018 à la même température.

Densité de vapeur: expérimentale, 1,444; densité théorique calculée: 1,42 pour $C^2H^3Az = 2$ vol. ([2]).

La méthylcarbylamine est parfaitement neutre aux réactifs colorés. Elle brûle avec une flamme bleue bordée de vert.

Action de l'eau. — On a dit que la méthylcarbylamine se dissolvait dans l'eau en petite proportion : cette solution

---

([1]) Toutes les carbylamines quand on les respire, surtout si elles ne sont pas bien pures, ont un effet des plus pénibles sur l'organisme; elles produisent presque immédiatement des nausées, des douleurs à la région des tempes, des étourdissements, un profond dégoût, un grand abattement et enfin le dévoiement. En présence de ces accidents, j'ai voulu me rendre compte de leurs effets plus ou moins toxiques, et j'ai vu, non sans une surprise fort agréable, comme on le comprendra, que ces corps ne sont pas en réalité vénéneux, au moins quand ils sont purs. Plusieurs gouttes de méthylcarbylamine placées dans chacun des yeux d'un lapin, puis dans la bouche, n'ont paru nullement agir sur lui. J'ai ensuite pris un chien de petite taille, je lui ai fait une incision sous le ventre en décolant la peau sur une surface de 6 à 7 centimètres carrés, j'ai versé $0^{gr},5$ d'éthylcarbylamine dans la plaie, et j'ai rapproché les bords par une suture; malgré ce moyen énergique de faire arriver le liquide dans la circulation, l'animal n'a présenté aucun phénomène morbide, et a survécu. On n'en doit pas moins mettre pour cela tout son soin à éviter de respirer les vapeurs de ces corps, surtout quand ils sont impurs.

([2]) *Éléments du calcul.* — Poids de la substance: $0^{gr},2012$. — Densité prise par la méthode de Gay-Lussac à 100 degrés. — Volume de la vapeur: 163 centimètres cubes. — Hauteur du mercure soulevé: $80^{mm},5$. — $H = 766^{mm},2$ à 11°,5.

peut se conserver assez longtemps sans que la carbylamine s'altère. L'action de l'eau est peu sensible à 100 degrés; mais si l'on porte les deux corps à 180 degrés en tube scellé, la couche de carbylamine disparaît peu à peu, et l'ensemble subit une notable contraction. Au bout de huit à dix heures si l'on ouvre les tubes on peut s'assurer qu'il ne s'est formé aucun gaz et que la carbylamine a complétement disparu. Ce liquide a été alors traité par un excès de potasse caustique; on a recueilli dans une solution chlorhydrique les gaz alcalins qui se dégagent quand on chauffe, enfin on a évaporé cette solution. Le chlorhydrate ainsi obtenu se dissolvait entièrement dans l'alcool absolu bouillant, et recristallisait par refroidissement en lamelles irrisées. Nous avons fait l'analyse des premières portions cristallisées et des dernières, et trouvé :

	Expérience.		Théorie pour $\left[Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\H^2\end{matrix}, HCl\right.\right]^2, PtCl^4$.
	Premières portions cristallisées.	Dernières portions cristallisées.	
C....	4,89	»	5,07
H...	2,82	»	2,53
Pt...	41,55	41,24	41,56

Ce corps était donc en entier du chloroplatinate de méthylamine.

Le résidu d'où les bases avaient été chassées par la potasse a été évaporé au bain-marie, après l'avoir saturé exactement par de l'acide sulfurique. On l'a repris alors par de l'alcool à 90 degrés bouillant, qui n'a dissous qu'une faible quantité de sels, mais ce traitement devait séparer l'acétate de potasse, s'il y en existe, de la masse des sels et du formiate qui est peu soluble dans l'alcool. Ce liquide alcoolique a été évaporé et le résidu distillé avec un excès d'acide sulfurique; le produit de la distillation a été mis à bouillir avec de l'oxyde de mercure pour détruire le formiate, traité par l'hydrogène sulfuré, soumis à une légère

ébullition, filtré et saturé par de l'oxyde d'argent humide. Une quantité insignifiante s'en est dissoute, et on a pu s'assurer qu'il ne se formait pas d'acétate d'argent, et par conséquent que, par son hydratation, la méthylcarbylamine ne donnait pas d'acide acétique comme le fait son isomère l'acétonitrile. En reprenant la partie du sel de potasse primitif, insoluble dans l'alcool, j'ai constaté qu'il n'y existait que du formiate et du sulfate de potasse. Nous avons décrit cette expérience avec quelques détails, car elle est fondamentale, non-seulement pour démontrer l'isomérie de la méthycarbylamine et, comme on le verra, des autres carbylamines, avec les nitriles proprement dits correspondants, mais aussi pour faire voir que ni la chaleur ni l'eau ne paraissent leur faire subir, au moins dans ces conditions, de changements isomériques.

La réaction de l'eau se passe donc très-nettement d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\C''\end{matrix}\right.}_{\text{Méthylcarbylamine.}} + 2\,H^2O = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\H^3\end{matrix}\right.\!.O.CHO}_{\text{Formiate de méthylamine.}}$$

Toutefois, soit que l'on agisse avec l'eau seule, soit qu'on additionne cette eau d'un peu d'acide chlorhydrique, la réaction précédente est toujours précédée d'une première phase, que l'on peut rendre évidente en n'attendant pas que la totalité de la carbylamine ait disparu ; on verra plus loin que, dans l'action de la potasse sur les chlorhydrates des carbylamines, une hydratation incomplète devient la réaction principale. La méthylcarbylamine ne passe, en effet, à l'état de formiate de méthylamine qu'en se transformant d'abord en méthylformiamide, suivant l'équation

$$Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\C\end{matrix}\right. + H^2O = Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\CHO\\H\end{matrix}\right.$$

C'est pourquoi on doit, pour obtenir une entière hydratation de la méthylcarbylamine, la faire bouillir pendant une heure avec l'eau acidulée.

Action des alcalis aqueux. — La potasse aqueuse n'agit sur la méthylcarbylamine que difficilement, même à 100 et 120 degrés. Il faut chauffer le mélange de ces corps à 180 degrés, et pendant le même temps qu'avec l'eau pure, pour obtenir l'hydratation : l'alcali ne semble donc pas la hâter. On voit combien son action est différente dans ce cas et dans celui de l'acétonitrile. En refroidissant le tube, on peut recueillir la base formée et en faire le chlorhydrate; c'est bien le chlorhydrate de méthylamine d'après toutes ses propriétes et le dosage de platine de son chloroplatinate :

Expérience.		Théorie.	
Pt....	41,50 pour 100,	Pt....	41,56 pour 100.

Il ne se forme qu'une *trace* d'ammoniaque dans cette réaction, preuve bien évidente qu'il ne se produit pas, ou qu'une trace d'acide acétique. On a repris, en effet, le résidu d'où la méthylamine avait été chassée; on l'a évaporé, additionné d'acide phosphorique aqueux et distillé. Le résultat de cette distillation a été laissé sur une bonne quantité d'acide phosphorique vitreux; une couche moins dense s'est produite à la surface, on l'a séparée et distillée; elle bouillait entièrement à 100 degrés : c'était de l'acide formique monohydraté, comme on s'en est assuré par toutes ses propriétés. Par un très-long temps de contact, les alcalis aqueux hydratent la méthylcarbylamine comme ils le font à 180 degrés. On n'a pas pu unir l'ammoniaque à la méthylcarbylamine en chauffant ces deux corps à 100 et 140 degrés.

Action de l'eau en présence des acides. — Les acides aqueux agissent comme l'eau, mais bien plus rapidement. Une couche de carbylamine placée dans un tube à la surface de l'eau, au fond de laquelle on fait arriver une petite

quantité d'une solution d'acide chlorhydrique, disparaît subitement avec une vive émission de chaleur dès qu'on vient à agiter le tube. Toutefois, lorsqu'on n'a ajouté qu'une faible quantité d'acide, la réaction n'est pas si vive et si complète qu'on ne puisse retrouver dans le liquide une partie sirupeuse, bouillant vers 190 degrés, et qui n'est autre que la méthylformiamide. En faisant bouillir le mélange et le traitant comme il est dit pour l'eau pure, on peut s'assurer que la réaction est identique.

Action des acides sur la méthylcarbylamine.

Action des acides minéraux. — Les hydracides, comme les oxacides minéraux, s'unissent avec une telle violence à la méthylcarbylamine, qu'il est presque impossible de modérer la réaction et qu'une partie du composé s'altère. Il faut, pour obtenir un produit plus satisfaisant, dissoudre la méthylcarbylamine dans l'éther anhydre et faire tomber dans sa solution une solution éthérée de l'acide ou l'acide lui-même avec la plus grande précaution. Les sels ainsi formés sont tantôt cristallisés, si l'on a réussi à modérer la réaction, tantôt liquides et sirupeux, mais cristallisables plus tard, s'il y a eu une trop grande élévation de température. Tous ces sels sont décomposables par l'eau et l'alcool, et très-peu solubles dans l'éther, d'où ils se précipitent à l'état cristallisé ou huileux.

On n'a spécialement étudié que le chlorhydrate de méthylcarbylamine.

Chlorhydrate de méthylcarbylamine,

$$2\left[Az\left\{\begin{matrix}C\\CH^3\end{matrix}\right.\right], 3\,HCl.$$

Ce corps s'obtient aisément en dissolvant la méthylcarbylamine dans l'éther anhydre (cinq à six fois son volume), placé dans l'eau froide et ajoutant goutte à goutte de l'éther

refroidi chargé de gaz chlorhydrique. Il se produit ainsi une vive réaction, et il se précipite un corps blanc cristallin si l'on a refroidi avec soin, ambré et sirupeux si le mélange s'échauffe. On le lave rapidement à l'abri de l'air à l'éther anhydre, et on le sèche dans une cloche à acide sulfurique.

Les cristaux ainsi obtenus sont blancs, inodores, très-hygrométriques, acides au goût, très-aisément décomposables par l'eau en acide chlorhydrique libre, méthylcarbylamine et méthylformiamide. Ils sont solubles et rapidement altérables dans l'alcool absolu, insolubles dans l'éther anhydre. Analysés, ils ont donné les résultats suivants :

	Expérience.	Théorie pour $2\left[Az\left\{\begin{matrix}C\\CH^3\end{matrix}\right.\right], 3HCl$.
C.....	25,19	25,07
H.....	5,23	4,70
Az.....	»	14,62
Cl.....	55,11	55,61

L'eau et la potasse aqueuse les décomposent facilement en donnant, outre de la méthylcarbylamine régénérée, un liquide bouillant vers 190 degrés, doux, sirupeux, neutre, qui n'a pas été analysé, mais qui, par analogie avec ce qui se passe pour le sel correspondant d'éthylcarbylamine (*voir* plus loin), ne saurait être que la méthylformiamide, que l'on a du reste encore obtenue dans une autre réaction, comme il va être dit.

Action des acides organiques (1).

Les acides organiques agissent sur les carbylamines d'une manière tout à fait imprévue. Chose remarquable, la carbylamine enlève, à une température inférieure à 100 de-

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, t. XI, p. 215.

grés, 1 molécule d'eau aux acides les plus stables pour donner de l'acide anhydre et de l'éthyl..., méthylformiamide. Quoiqu'on n'ait examiné avec soin que l'action de l'acide acétique sur les deux premières carbylamines, il est très-probable qu'un grand nombre d'autres acides seraient décomposés de même, car l'acide acétique est doué pour sa part d'une stabilité remarquable, et l'on sait que l'acide phosphorique lui-même ne suffit pas à lui enlever 1 molécule d'eau sans altérer son radical.

Méthylcarbylamine et acide acétique. — Le mélange d'acide acétique parfaitement monohydraté avec la méthylcarbylamine s'effectue paisiblement, mais au bout de quelques minutes on le sent s'échauffer à tel point que, si on ne refroidit pas, il entre en ébullition. On doit éviter de le porter même à 100 degrés, température à laquelle il brunit.

Si l'on distille dans le vide le résultat de la réaction, on sépare l'excès de carbylamine, s'il y en a; il passe ensuite, de 45 à 50 degrés, un liquide en quantité plus notable, puis le thermomètre monte rapidement; un corps huileux distille de 90 à 110 degrés; enfin il reste une résine, dont on ne peut empêcher la formation, même en agissant sous basse pression.

On peut alors distiller à la pression ordinaire. Le liquide passant de 45 à 50 degrés, rectifié avec soin, bout de 136 à 140 degrés. Il irrite fortement les yeux et le nez; il tombe au fond de l'eau, où il forme des gouttelettes qui se dissolvent lentement, et la liqueur aqueuse contient alors de l'acide acétique. Ce sont donc là toutes les propriétés de l'acide acétique anhydre. Pour s'en assurer encore on a saturé la liqueur aqueuse qui avait servi à le décomposer par l'oxyde d'argent, concentré, filtré à chaud, et obtenu des aiguilles d'un sel où l'on a dosé l'argent : il contenait $Ag = 64,42$ pour 100, au lieu de 64,67 que demande l'acétate d'argent.

La liqueur qui passe dans le vide de 80 à 110 degrés,

soumise à la distillation fractionnée, a donné un liquide neutre, bouillant de 180 à 185 degrés, qui a été analysé.

	Expérience.	Théorie pour $Az\left\{\begin{matrix}CHO\\CH^3\\H\end{matrix}\right.$
C.....	41,15	40,67
H.....	9,04	8,47
Az.....	23,41	23,73

Pour bien s'assurer de la constitution de ce corps et en même temps être certain qu'il ne contient pas le radical acétyle, on l'a saponifié à 150 degrés par la potasse, et on a ainsi obtenu de la méthylamine ainsi qu'une solution qui devait contenir le formiate et l'acétate de potasse s'il y en existait. Cette solution, neutralisée exactement par l'acide sulfurique, évaporée, et reprise alors par l'alcool à 90 degrés centésimaux, n'a donné qu'une trace de formiate de potasse et pas d'acétate.

La réaction de l'acide acétique sur la méthylcarbylamine, au-dessous de 100 degrés, se passe donc suivant l'équation

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C''\\CH^3\end{matrix}\right.}_{\text{Méthyl-carbylamine.}} + \underbrace{2C^2H^3O.OH}_{\text{Acide acétique.}} = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}CHO\\CH^3\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Méthyl-formiamide.}} + \underbrace{C^2H^3O.O.C^2H^3O}_{\text{Acide acétique anhydre.}}$$

La *méthylformiamide* est un liquide sirupeux, incolore, neutre, douceâtre, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans une solution de potasse. Elle bout de 180 à 185 degrés. Traitée par la potasse, elle donne déjà à 100 degrés de la méthylamine et de l'acide formique. La baryte caustique à 200 degrés la décompose en donnant de la méthylamine, mais sans régénérer la méthylcarbylamine.

On a dit qu'on devait distiller dans le vide le produit brut de la réaction précédente; si l'on distille directement à la pression ordinaire, dès que le thermomètre dépasse

100 degrés, on voit le mélange brunir, et il se forme une matière résineuse abondante. Cette substance m'a paru être le produit de l'action secondaire de l'acide acétique anhydre sur la méthylcarbylamine en excès.

Action des iodures alcooliques.

La méthylcarbylamine s'unit aux iodures d'éthyle, de méthyle, etc., avec facilité. Il suffit de laisser à elle-même leur solution réciproque pour la voir s'épaissir peu à peu, et si on la chauffe à 100 degrés, se prendre en une masse parsemée de cristaux, non sans que celle-ci ne brunisse et ne se résinifie même à la température de 15 degrés. Cette masse se dissout dans l'eau, quoique aucun des deux composants qui se sont ainsi unis n'y soit lui-même soluble. En agitant cette solution avec l'oxyde d'argent hydraté et récent, puis filtrant, on obtient une liqueur alcaline aux papiers, qui peut contenir les hydrates d'ammoniums

$$Az\left\{\begin{matrix} C \\ CH^3 \end{matrix}\right. CH^3.OH, \quad \text{ou} \quad Az\left\{\begin{matrix} C \\ CH^3 \end{matrix}\right. C^2H^5.OH;$$

mais la difficulté de leur purification n'a pas encore permis de faire l'étude des dérivés de ces bases.

Toutefois cette réaction prouve que la méthylcarbylamine, et plus généralement, comme nous le verrons, que les carbylamines se conduisent à la façon de la méthylamine et des amines ordinaires, et peuvent donner naissance, sous l'influence des iodures alcooliques, à des iodures de carbylammoniums.

C'est une longue série de recherches qu'il reste à poursuivre.

Action de l'hydrogène naissant.

Il nous paraissait évident *à priori* qu'en saturant, par l'hydrogène naissant, la méthylcarbylamine, on devait

obtenir la diméthylamine d'après la réaction

$$Az\left\{\begin{matrix} C \\ CH^3 \end{matrix}\right. + H^4 = Az\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ H \end{matrix}\right.$$

Mais on comprendra tout de suite la difficulté de réaliser cette conception théorique, si l'on se rappelle que, rapidement en présence des acides, lentement en présence des alcalis, l'eau hydrate la méthylcarbylamine et la fait passer à l'état de formiate de méthylamine.

La réaction a été toutefois tentée. On a placé dans une fiole une couche de méthylcarbylamine sur de l'eau en présence de l'amalgame de sodium; au bout de deux mois, la couche de méthylcarbylamine ne diminuant plus, on a séparé la partie non transformée, et distillé le liquide en en recevant les vapeurs dans une solution d'acide chlorhydrique. L'évaporation a laissé un chlorhydrate en partie soluble dans l'alcool absolu. Cette portion, transformée en chloroplatinate, a été analysée, et a donné les résultats suivants :

	Expérience.	Théorie pour $\left[Az\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ H^2 \end{matrix}\right., HCl\right]^2, PtCl^4$.
C.....	5,18	5,07
H.....	2,58	2,53
Az.....	»	»
Pt.....	41,06	41,56

dosage qui prouve que le sel était du chloroplatinate de méthylamine, formé sans doute par simple hydratation.

Une partie du sel primitif, peu soluble dans l'alcool, transformée en chloroplatinate, a donné 40,5 pour 100 de platine, au lieu de 39,6 que demande le chloroplatinate de diméthylamine, et 41,56 qu'exige celui de méthylamine. Il est donc probable, mais non encore bien prouvé, qu'il se forme dans cette réaction une petite quantité de diméthylamine.

Oxydation de la méthylcarbylamine [1].

L'oxydation des carbylamines présentait un grand intérêt; en effet, si leur constitution est bien celle que je leur attribue,

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C \\ R' \end{array} \right.$$

et si, comme je le disais dès ma première Note sur ces corps, elles correspondent aux carbimides ou cyanates de M. Wurtz

$$Az \left\{ \begin{array}{l} CO'' \\ R' \end{array} \right.$$

au même titre que les anciens nitriles correspondent aux cyanates de M. Cloëz, on devait, dans certaines conditions favorables d'oxydation, passer des carbylamines aux carbimides; c'est ce que l'expérience a confirmé.

Il est peu de corps qui s'unissent à l'oxygène avec l'énergie des carbylamines, et cette énergie même rend plus pénible cette étude, à cause des produits complexes qui se forment et qui se multiplient encore en agissant les uns sur les autres, et s'altérant sous l'influence de l'élévation de température. On peut constater d'abord, par deux expériences frappantes, combien la méthylcarbylamine s'oxyde violemment. Si l'on fait tomber sans précaution un peu de ce corps sur de l'oxyde d'argent sec, l'argent est réduit avec une telle rapidité, qu'il y a le plus souvent explosion. Si, dans le fond d'un assez long tube fermé, on place une couche de méthylcarbylamine, et qu'on chauffe extérieurement la partie supérieure du tube à 10 centimètres environ de la surface du liquide, la vapeur s'unit, à un moment donné, à l'oxygène de l'air sans s'enflammer, la température de la partie inférieure de la vapeur et du tube

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 804.

s'élève fortement, et tout le liquide disparaît à l'état de produits oxydés d'odeur agréable [1].

Comme il s'agissait d'oxyder les carbylamines de manière à saisir leur transformation en cyanates alcooliques, on ne pouvait agir en présence ni de l'eau, ni des acides, ni des bases, qui détruisent les cyanates ou transforment les carbylamines. Après avoir employé vainement soit à froid, soit à chaud, l'oxyde puce de plomb, qui, chose intéressante, n'a pas d'action, j'ai recouru à l'oxyde d'argent, qui donne des réactions complexes et souvent des explosions, puis à son carbonate, qui agit de même, et enfin je me suis arrêté à l'oxyde de mercure provenant de la calcination de l'azotate.

Lorsqu'à une molécule de méthylcarbylamine bien refroidie on ajoute une molécule d'oxyde de mercure sec, et qu'on laisse peu à peu le mélange se réchauffer dans un bain d'eau, une réaction s'établit vers 30 ou 35 degrés, et le mercure est réduit; il faut empêcher la température de s'élever au dessus de 45 à 50 degrés, sinon il se fait une forte proportion d'acide carbonique. En opérant ainsi, on a un dégagement de gaz composé d'oxyde de carbone et d'un peu d'acide carbonique, et l'on obtient, en faisant passer les vapeurs entraînées dans un récipient refroidi avec soin, une petite quantité d'un liquide très-volatil qui, après avoir été laissé en contact avec de nouvel oxyde de mercure et distillé, a bouilli de 43 à 45 degrés. Son odeur vive est pénible, suffocante, et il irrite fortement les yeux. Voici les nombres de son analyse :

	Expérience.	Théorie pour Az $\left\{\begin{matrix} CO \\ CH^3 \end{matrix}\right.$
C.....	42,51	42,10
H.....	5,82	5,26
Az.....	24,96	24,56
O.....	26,71	28,07

[1] On sait que les nitriles ordinaires isomères résistent à l'oxydation, au point qu'on peut les faire bouillir avec l'acide nitrique ordinaire.

Quoique imparfaite, cette analyse est, avec le point d'ébullition et les propriétés de ce corps, suffisante pour démontrer qu'il est bien du cyanate de méthyle (carbimide méthylique). On doit tenir compte de ce que le liquide analysé contenait encore une petite quantité de méthylcarbylamine (qui devait à l'analyse augmenter les poids des éléments Az, C, H), car il réduisait un peu l'oxyde de mercure et avait encore l'odeur désagréable des carbylamines. Mais, désirant avoir à la fois une nouvelle preuve et une constatation d'identité de ce cyanate avec celui de M. Wurtz, autrement que par le point d'ébullition et les propriétés organoleptiques, j'ai voulu le transformer en diméthylurée. On sait que, traitée par l'eau, la carbimide dégage CO^2, et laisse un corps bien cristallisé, fondant vers 97 degrés, qui répond à la formule

$$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ 2\,CH^3. \\ H^2 \end{array} \right.$$

En traitant par l'eau le liquide ci-dessus analysé, j'ai constaté en effet le dégagement d'acide carbonique, et obtenu, par l'évaporation, de belles lamelles cristallines enchevêtrées, fondant à 95 degrés, et ayant tous les caractères de la diméthylurée.

Le corps ci-dessus analysé était donc bien du cyanate de méthyle formé d'après l'équation

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C'' \\ CH^3 \end{array} \right. + HgO = Az \left\{ \begin{array}{l} CO'' \\ CH^3 \end{array} \right. + Hg.$$

Il est donc bien constaté que, par oxydation, la méthylcarbylamine donne le cyanate de méthyle. Cette réaction importante, rapprochée de la transformation des carbylamines en méthyl..., éthylformiamide..., sous l'influence successive de l'acide chlorhydrique et de la potasse, établit la constitution de ces corps en démontrant clairement, que, dans les carbylamines, l'atome de carbone

provenant du cyanogène n'est uni qu'indirectement par l'azote au carbone du radical alcoolique.

Ce n'est pas toutefois le cyanate de méthyle qui se produit en plus grande masse dans l'oxydation de la méthylcarbylamine. En effet, outre la réaction ci-dessus, on comprendra que nous puissions avoir une oxydation plus avancée d'après l'équation

$$Az \left\{ \begin{matrix} C'' \\ CH^3 \end{matrix} \right. + 2O = Az \left\{ \begin{matrix} CHO \\ CHO \\ H \end{matrix} \right.$$

ou encore

$$Az \left\{ \begin{matrix} C \\ CH^3 \end{matrix} \right. + 2O = Az \left\{ \begin{matrix} CHO \\ H^2 \end{matrix} \right. + CO.$$

Et si l'on se souvient avec quelle facilité se polymérise le cyanate de méthyle pour donner le cyanurate, et combien ce cyanate ou ce cyanurate s'unissent aisément à l'ammoniaque ou aux corps qui, tels que l'urée, en ont le type, on comprendra que les produits de ces deux degrés successifs d'oxydation puissent contracter combinaison entre eux. C'est ce qui a lieu en effet. Si l'on reprend par l'alcool concentré et bouillant la masse restée dans le ballon après l'avoir portée à 160 degrés, pour chasser les parties volatiles et en assurer l'oxydation, et qu'on laisse refroidir la solution alcoolique, on obtient de beaux cristaux qui, analysés, ont la composition du corps qui résulterait de l'union du cyanurate de méthyle avec la formiamide, comme l'indiquent les nombres suivants :

	Expériences.		Théorie pour
	I.	II.	$\left[Az^3 \left\{ \begin{matrix} 3CO \\ 3CH^3 \end{matrix} \right., Az \left\{ \begin{matrix} CHO \\ H^2 \end{matrix} \right. \right]$
C.....	38,64	38,55	38,88
H.....	5,62	5,70	5,55
Az.....	25,54	24,77	25,92
O.....	30,20	»	29,65

L'équation de la formation de ce corps est la suivante :

$$4\,Az\left\{\begin{matrix}C\\CH^3\end{matrix}\right. + 5\,HgO = \left[Az\left\{\begin{matrix}CO\\CH^3\end{matrix}\right.\right]^3,\ Az\left\{\begin{matrix}CHO\\H^2\end{matrix}\right. + CO$$

On a déjà dit que l'on avait constaté le dégagement d'oxyde de carbone.

La substance ainsi obtenue, que l'on peut représenter par la formule brute

$$C^7H^{12}Az^4O^4,$$

ou par les deux formules

$$\left[Az^3\left\{\begin{matrix}3\,CO\\3\,CH^3\end{matrix}\right.,\ Az\left\{\begin{matrix}CHO\\H^2\end{matrix}\right.\right],\quad \text{ou}\quad Az^4\left\{\begin{matrix}3\,CO''\\3\,CH^3\\CHO\\H^2\end{matrix}\right.$$

est soluble dans l'eau, d'où elle cristallise en belles lames; elle se dissout aussi dans l'alcool et dans l'éther, elle fond à 175 degrés, et se sublime partiellement; elle ne dégage pas à froid d'ammoniaque par la potasse; elle se décompose à une température supérieure à 250 degrés.

Si, au lieu de faire réagir directement l'oxyde de mercure sur la méthylcarbylamine, on dissout celle-ci dans l'éther et qu'on agisse avec les précautions ci-dessus indiquées, on constate encore la production du cyanate, mais on obtient un corps en beaux cristaux qui se déposent de l'alcool chaud, fondent à 163 degrés, et distillent sous une pression de 25^{mm} à 168 degrés. Leur composition est liée à celle des cristaux précédents par une relation très-simple qui jette un nouveau jour sur la constitution de tous ces corps, car ils ne diffèrent du corps décrit qu'en ce que

$$Az\left\{\begin{matrix}CHO\\H^2\end{matrix}\right.$$

y est remplacé par

$$Az\left\{\begin{matrix}CHO\\CHO\\H\end{matrix}\right.$$

comme l'indique leur analyse

	Expérience.	Théorie pour $Az^3 \left\{ \begin{matrix} 3\,CO \\ 3\,CH^3 \end{matrix} \right., Az \left\{ \begin{matrix} CHO \\ CHO \\ H \end{matrix} \right.$
C.....	39,41	39,34
H.....	4,79	4,92
Az.....	22,85	22,95
O.....	32,30	32,79

Ils se produisent d'après l'équation

$$4\,Az \left\{ \begin{matrix} C \\ CH^3 \end{matrix} \right. + 5O = \left[Az \left\{ \begin{matrix} CO \\ CH^3 \end{matrix} \right. \right]^3, Az \left\{ \begin{matrix} CHO \\ CHO \\ H \end{matrix} \right.$$

qui n'est que l'équation ci-dessus, où CO au lieu de se dégager, reste uni au produit d'oxydation qui se forme.

L'oxydation de la méthylcarbylamine par l'oxyde d'argent, que l'on modère par l'éther anhydre produit des réactions analogues, mais les corps obtenus sont tout d'abord unis à l'oxyde métallique, et laissent, au bout de peu de temps, déposer l'argent métallique, tandis que le reste de la molécule se suroxyde.

§ 2. — Éthylcarbylamine [1].

Préparation. — On chauffe en vase clos pendant quelques heures, ou dans un ballon ouvert muni d'un tube de Liebig à reflux, 100 parties de cyanure d'argent bien sec avec 115 parties d'iodure d'éthyle. La réaction de ces deux corps met un certain temps à se produire; bientôt le tout devient pâteux, puis visqueux et semi-liquide. On obtient ainsi trois couches : l'inférieure est de l'iodure d'argent; l'intermédiaire est le composé $[C^2H^5\,Az\,C, Az\,C\,Ag]$, qui cristallise par refroidissement; la supérieure est formée de l'excès d'iodure d'éthyle ajouté. Si l'on continuait de

---

[1] *Comptes rendus des séances l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 468, 862 et 901. — *Bulletin de la Société Chimique*, t. VIII, p. 216, 284 et 395.

chauffer plus longtemps, la masse brunirait, et une bonne partie du sel double se résinifierait. On laisse refroidir, on décante l'excès d'iodure, on broie la masse saline, on la sèche, enfin on l'additionne de 130 grammes de cyanure de potassium pur en poudre et de 120 grammes d'eau. Il se produit une notable élévation de température, il se forme le cyanure double CAgAz, CKAz, et l'éthylcarbylamine vient immédiatement surnager. Le tout est alors chauffé au bain d'huile à 125 degrés, jusqu'à ce que le produit distillé se compose de deux couches : l'inférieure, qui n'est que de l'eau chargée d'un peu d'éthylamine, de carbonate et de cyanure d'ammonium, indique, lorsqu'elle commence à paraître, que toute la carbylamine a passé dans le récipient; la couche supérieure, lavée à deux ou trois reprises à l'eau salée, est ensuite desséchée sur la chaux et rectifiée (1).

Ainsi produite, l'éthylcarbylamine est presque pure (2): on en a obtenu $19^{gr},2$, au lieu de $20^{gr},5$ que demande la théorie pour 100 de cyanure d'argent.

---

(1) On peut aussi agir en vase ouvert dans un appareil à reflux, en ajoutant, à 2 molécules de cyanure d'argent, 1 $\frac{1}{8}$ molécule d'iodure d'éthyle: l'iodure en excès se sépare quand le sel double s'est formé. C'est le seul moyen d'obtenir ce sel parfaitement inaltéré.

(2) En distillant directement au bain d'huile le sel double d'argent, il se forme aussi de l'éthylcarbylamine, qui distille dès que l'on arrive à 160 degrés, et c'est même ainsi que j'ai préparé pour la première fois ces corps. Mais le liquide incolore ainsi obtenu est d'une odeur tellement repoussante, et d'une telle impureté, qu'il faut absolument renoncer à cette méthode. Il bout de 73 à 85 degrés, brunit et dépose pendant plus de six mois, quels que soient les fractionnements auxquels on le soumet, une résine brunâtre, qui se produit, je pense, par une action continue d'un corps oxygéné qu'il contient sur l'éthylcarbylamine elle-même. En effet, le point d'ébullition des portions les plus volatiles tend vers celui du cyanate d'éthyle; de plus, la partie bouillant de 76 à 77 degrés, soumise à un froid de 15 degrés, a laissé se séparer un corps cristallisé qu'on n'a pu bien purifier, et qui a donné à l'analyse : C = 51,15, H = 9,61; Az = 23,55; O = 15,69, nombres qui se rapprochent beaucoup de ceux que l'on a eus pour les produits d'oxydation directe. Dans tous les cas, la distillation sèche du cyanure double ne donne que des produits très-impurs, et, pour les carbylamines supérieures surtout, un faible rendement.

La majeure partie du produit bouillant vers 78 degrés, on l'a soumis à l'analyse. Voici les résultats :

	Expérience.	Théorie pour Az $\left\{ \begin{matrix} C \\ C^2H^5 \end{matrix} \right.$
C.....	65,07	65,45
H.....	9,32	9,09
Az.....	25,42	25,46

C'est donc bien un corps répondant à la formule C^3H^5Az.

L'éthylcarbylamine ainsi obtenue est un liquide mobile incolore, se teintant quelquefois en rose avec le temps. Portée dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther à 66 degrés au-dessous de zéro, l'éthylcarbylamine est restée parfaitement liquide et transparente. On a dit, au contraire, que la méthylcarbylamine cristallise à — 45 degrés. Un fait analogue se remarque pour les deux isomères : le cyanure de méthyle cristallise à — 41 degrés, tandis que son homologue supérieur ne peut se solidifier dans le mélange d'acide carbonique et d'éther. L'odeur de l'éthylcarbylamine impure est insupportable; quand ce corps est pur, son odeur rappelle celle du propionitrile, mais avec un arrière-goût amer très-pénible. Elle surnage à l'eau, à laquelle elle communique son goût amer désagréable en s'y dissolvant en petite quantité. Certaines solutions salines de chlorhydrates et de sulfates neutres la dissolvent mieux que l'eau pure, sans lui faire subir d'altération notable, comme cela a lieu pour la méthylcarbylamine.

L'éthylcarbylamine bout à 78°, 1 (corrigé) sous la pression de 760. Sa densité à l'état liquide a été trouvée

à 4 degrés de.....	0,7591
21°,3.....	0,7417
32°,5.....	0,7296
44°,5.....	0,71498

Son coefficient moyen de dilatation de 0 à 44°,5 est de 0,0015334; on voit qu'il est considérable. Si l'on calcule les densités aux températures précédentes avec ce coefficient, on trouve

à 21°,3	0,7396
32°,5	0,7275

ce qui indique que les densités décroissent plus lentement ou que les volumes augmentent un peu plus vite que proportionnellement aux températures. Ces déterminations ont été faites avec les précautions indiquées pour le propionitrile.

L'éthylcarbylamine brûle avec une flamme ressemblant beaucoup à celle de l'alcool, mais plus bleuâtre et bordée de vert. Elle est neutre aux papiers réactifs.

L'éthylcarbylamine paraît susceptible de se polymériser par la chaleur; en effet, si on la chauffe longtemps en tube scellé à 200 degrés, elle ne dégage aucun gaz et se colore à peine, mais si l'on vient à distiller ce corps, après que la majeure partie de l'éthylcarbylamine non transformée a été séparée, il reste un liquide huileux qui, lorsqu'on pousse la distillation, donne une vive détonation. Le maniement de ce corps est si pénible, que je me suis borné là dans cette partie de mes recherches. L'observation a été du reste plusieurs fois répétée avec l'éthyl... et la méthylcarbylamine.

HYDRATATION DE L'ÉTHYLCARBYLAMINE [1].

Je renverrai, pour les détails, à ce qui a été déjà dit pour la méthylcarbylamine; comme celle-ci, en effet, et dans les mêmes conditions, l'éthylcarbylamine s'hydrate sous l'influence de l'eau pure ou chargée de potasse caustique, si on la chauffe longtemps avec ces corps à la température de 180 degrés, ou à la température ordinaire en présence

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 804.

des acides. Mais cette action passe aussi par deux phases, dont la première a pour résultat de produire l'éthylformiamide, et la seconde le formiate d'éthylamine, ce qui est représenté par les deux équations

$$Az\left\{\begin{matrix} C'' \\ C^2H^5 \end{matrix}\right. + H^2O = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix} CHO \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right.}_{\text{Éthylformiamide.}}$$

et

$$Az\left\{\begin{matrix} C'' \\ C^2H^5 \end{matrix}\right. + 2H^2O = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ H^2 \end{matrix}\right., CH^2O^2.}_{\text{Formiate d'éthylamine.}}$$

On peut rendre évidente la production de l'éthylformiamide par plusieurs moyens. Quand on ne chauffe pas l'éthylcarbylamine avec l'eau assez longtemps pour la voir entièrement disparaître, ou bien quand on se borne à ajouter à la carbylamine une solution aqueuse trop étendue d'un acide tel que l'acide chlorhydrique, et qu'on sépare ensuite à basse température l'excès d'eau et d'acide, par exemple en distillant dans le vide, on obtient un liquide sirupeux, bouillant à 200 degrés et qui est bien l'éthylformiamide, comme le démontrent toutes ses propriétés et son analyse que j'en donne un peu plus loin.

L'hydratation complète se produit en chauffant pendant quelques heures l'éthylcarbylamine avec l'eau, la solution de potasse, ou surtout les solutions acidulées; l'on peut se convaincre qu'en même temps qu'il se produit du formiate d'éthylamine, il ne se fait pas de propionate d'ammoniaque, au moins en quantité tant soit peu notable. On s'en est assuré par les procédés qui ont été employés pour rechercher l'acide acétique dans le cas de la méthylcarbylamine. La potasse, même assez concentrée, n'ayant pas suffi à attaquer l'éthylcarbylamine après trois heures à 120 degrés, on a été obligé de chauffer les tubes douze à quinze heures à

180 degrés. On les a alors bien refroidis, puis ouverts, et on a distillé : la partie volatile passait d'abord dans un ballon placé dans la glace et destiné à arrêter la carbylamine, si une partie avait pu échapper à l'hydratation. On n'a pas recueilli dans ce ballon d'éthylcarbylamine, mais seulement une certaine quantité d'un liquide très-alcalin, dont une portion bout assez haut. A la suite de ce récipient, les gaz alcalins ont été reçus dans une solution chlorhydrique. Celle-ci a été ensuite évaporée : on a constaté que le chlorhydrate qui reste était à peu près entièrement soluble dans l'alcool absolu froid, ce qui exclut déjà la présence de l'ammoniaque, et par conséquent de l'acide propionique. Le chloroplatinate a été analysé :

	Expérience.	Théorie pour $\left[Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^3\end{matrix}\right., HCl\right]^2, PtCl^4$.
C.....	9,53	9,63
H.....	3,51	2,3
Pt.....	36,19	39,23

C'était donc bien du chloroplatinate d'éthylamine.

Le contenu du tube d'où cette base avait été chassée a été desséché, additionné d'une bonne quantité d'acide phosphorique un peu concentré, et distillé; aux produits de la distillation, on a ajouté de l'acide phosphorique vitreux et séparé, puis distillé, une couche légère qui se forme à la surface au bout d'un certain temps. On a pu constater que ce liquide bouillait en entier de 100 à 101°,5 et que *rien ne passait au delà* de cette température; on a constaté qu'il en était de même du résidu laissé sur l'acide phosphorique, et observé avec le corps bouillant vers 100 degrés toutes les propriétés de l'acide formique.

On n'a donc pas eu, ou tout au plus une trace, d'acide propionique, correspondant à la très-faible quantité de sel ammoniac dont nous parlons plus haut, car l'acide propionique aurait été aisément séparé.

On arrive exactement aux mêmes résultats, que l'on produise l'hydratation en présence de l'eau seule, ou de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique [1].

ACTION DES ACIDES.

Tous les acides s'unissent directement et avec violence à l'éthylcarbylamine, qu'ils décomposent en grande partie si l'on agit sans précaution, en la transformant en matières brunes résineuses; on n'arrive à obtenir des corps blancs et cristallisés qu'en prenant les précautions décrites plus haut pour la méthylcarbylamine.

Le nombre très-grand des combinaisons que l'on peut ainsi obtenir, non-seulement avec l'éthylcarbylamine, mais avec toutes les autres, nous a obligé à nous borner dans cet ordre de recherches.

Chlorhydrate d'éthylcarbylamine $\left[\mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}\\ \mathrm{C^2H^5}\end{matrix}\right.\right]^2, 3\,\mathrm{HCl}$.

L'acide chlorhydrique gazeux réagit très-violemment sur l'éthylcarbylamine refroidie à — 15 degrés; on ne peut modérer la réaction; la masse devient toujours brune et poisseuse. Pour obtenir le chlorhydrate, il faut verser une solution extemporanée d'acide chlorhydrique dans l'éther anhydre, dans une solution éthérée bien refroidie d'éthylcarbylamine, tant qu'il se produit un louche. On obtient ainsi une masse blanche, bien cristallisée, mêlée d'un corps huileux que l'on peut séparer par expression, et qui est en quantité d'autant plus grande qu'il y a eu plus d'échauf-

---

[1] E. Meyer, dans son Mémoire cité plus haut, observe que, de la même manière que l'on obtient par l'action de l'eau et de l'acide chlorhydrique sur le cyanure d'hydrogène de l'acide formique et de l'ammoniaque, on doit, par une réaction analogue, obtenir, avec le cyanure d'éthyle, de l'acide formique et de l'éthylamine. Ce raisonnement, qui avait précédé son expérience et qui se fondait sur la réaction observée par Pelouze avec l'acide cyanhydrique, péchait seulement par ce point que le corps, qu'il croyait être le propionitrile était un isomère; mais la réaction qu'il avait ainsi conçue *à priori* avait été bien observée par lui.

fement. Ce corps, du reste, cristallise lui-même au bout de quelques jours.

On purifie le chlorhydrate d'éthylcarbylamine en le lavant rapidement à l'abri de l'air humide avec de l'éther anhydre et le desséchant dans le vide. On s'est borné à doser le chlore dans ce corps.

Le chlorhydrate d'éthylcarbylamine forme des lamelles d'un blanc nacré ou de petits cristaux légèrement jaunâtres, inodores et acides. Il est amer au goût, très-hygrométrique, très-soluble dans l'alcool et l'eau, qui le décomposent presque aussitôt en donnant de l'acide formique. Il est à peu près absolument insoluble dans l'éther. La chaleur l'altère aisément en dégageant de l'acide chlorhydrique; il commence à fondre vers 80 degrés, et n'est transformé qu'à 105 degrés en un liquide jaune et épais qui se reprend en cristaux au bout de quelques jours.

Traité par la potasse caustique un peu concentrée, si l'on évite avec le plus grand soin l'élévation de température, le chlorhydrate d'éthylcarbylamine subit une réaction complexe. En même temps qu'il se régénère une certaine quantité de l'éthylcarbylamine primitive, et par une hydratation complète du formiate de potasse et de l'éthylamine, le produit principal de la réaction consiste en un liquide sirupeux, ambré, qui vient surnager à la solution potassique, qu'on sépare, qu'on sèche et qu'on distille. Il bout presque en entier à 200 degrés. Il est doux, neutre, soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther; il est inattaquable à froid par la potasse, transformé par elle à chaud en éthylamine et formiate. Ce sont là toutes les propriétés de l'éthylformiamide découverte par M. Wurtz [1]. C'est ce qu'a confirmé l'analyse suivante :

---

[1] J'ai eu occasion d'observer que ce corps ne se solidifie pas à — 66 degrés, mais devient seulement à cette température tout à fait pâteux.

	Expérience.	Théorie pour Az $\left\{\begin{matrix} CHO \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right.$
C.....	48,81	49,31
H.....	10,26	9,59
Az.....	19,24	19,18
O.....	22,69	21,92

Ainsi, par l'action successive de l'acide chlorhydrique et de la potasse, l'hydratation de l'éthycarbylamine se modère; une seule molécule d'eau vient s'ajouter à elle, et l'on obtient le terme

$$Az \left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ CHO \\ H \end{matrix}\right.$$

qui témoigne d'une manière irrécusable que dans la carbylamine le carbone provenant du cyanogène et celui du radical éthyle ne sont liés qu'indirectement par l'azote.

J'ajouterai que, par l'action du gaz chlorhydrique sec et de la potasse sur les carbylamines, il se produit une faible proportion d'un produit alcalin bouillant au-dessus de 200 degrés, et qui paraît être un dérivé des polymères des carbylamines.

ACTION DES ACIDES ORGANIQUES STABLES.

On a étudié plus spécialement l'action de l'acide acétique.

Éthylcarbylamine et acide acétique. — La réaction se passe comme pour la méthylcarbylamine. On doit aussi éviter de chauffer le mélange des deux corps qui arrive au bout de quelques minutes à près de 100 degrés. On doit faire les distillations dans le vide pour éviter la production d'une grande quantité de matières complexes.

On obtient comme dans le cas précédemment décrit une liqueur bouillant de 137 à 140 degrés et que l'on a constaté être de l'acide acétique anhydre, en même temps

qu'un liquide sirupeux passant vers 200 degrés, qui a été analysé et a donné les nombres C = 49,33; H = 9,59; Az = 18,76, au lieu de C = 49,31; H = 9,46; Az = 19,18, que demande la formule

$$Az \begin{cases} CHO \\ C^2H^5 \\ H \end{cases}$$

pour l'éthylformiamide.

On s'est assuré aussi, par la saponification de ce corps, qu'il donnait de l'éthylamine, du formiate de potasse, et pas trace d'acétate.

La réaction de l'acide acétique sur l'éthylcarbylamine est donc

$$\underbrace{Az \begin{cases} C'' \\ C^2H^5 \end{cases}}_{\text{Éthyl-carbylamine.}} + \underbrace{2C^2H^3O,OH}_{\text{Acide acétique.}} = \underbrace{Az \begin{cases} CHO \\ C^2H^5 \\ H \end{cases}}_{\text{Éthyl-formiamide.}} + \underbrace{C^2H^3O,O,C^2H^3O}_{\text{Acide acétique.}}.$$

Quoique bien inattendu, le fait de la production de l'acide acétique anhydre et des formiamides alcooliques par l'eau enlevée directement à l'acide acétique monohydraté, est analogue à celui de la transformation par l'eau sous l'influence des acides minéraux, des carbylamines en ces mêmes formiamides.

PRODUITS D'OXYDATION DE L'ÉTHYLCARBYLAMINE [1].

L'oxydabilité de l'éthylcarbylamine ne le cède en rien à celle de son homologue inférieur; elle présente les mêmes phénomènes généraux : réactions violentes, production de cyanate d'éthyle en petite quantité, produits complexes.

A. *Oxydation par l'oxyde d'argent.* — On verse 1 volume d'éthylcarbylamine dissoute dans 4 volumes d'éther sur

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 805.

de l'oxyde d'argent noyé lui-même dans l'éther anhydre. On réussit ainsi à modérer la réaction. Au bout de quelques jours, on évapore lentement l'éther et on obtient une masse blanche cristalline qui dépose rapidement à l'air de l'argent métallique. En reprenant alors par l'acool, et filtrant, on a une belle cristallisation d'un corps qui bout au-dessus de 200 degrés. Ces cristaux sont solubles dans l'eau; leur analyse répond à la formule brute

$$C^{13}H^{25}Az^{5}O^{4},$$

comme l'indiquent les nombres suivants :

	Expériences. I.	Expériences. II.	Calcul pour $C^{13}H^{25}Az^{5}O^{4}$.
C.....	49,47	49,41	49,52
H.....	8,30	8,23	7,94
Az.....	23,01	23,20	22,22
O.....	19,22	»	20,32

Malgré la complexité de cette formule, il serait difficile d'en admettre une autre qui coïncidât avec les nombres de l'expérience. Ce composé résulte de l'action de 6 atomes d'oxygène sur 5 molécules d'éthylcarbylamine avec élimination d'oxyde de carbone, suivant la formule

$$5\,Az\left\{\begin{matrix} C'' \\ C^{2}H^{5} \end{matrix}\right. + 6O = C^{13}H^{25}Az^{5}O^{4} + 2\,CO.$$

On peut le concevoir peut-être, comme formé de l'union du cyanurate d'éthyle, provenant de la triplication du cyanate qui tend à se former par l'oxydation directe de la carbylamine, avec le corps

$$\left[Az\left\{\begin{matrix} C \\ C^{2}H^{5} \end{matrix}\right., Az\left\{\begin{matrix} CHO \\ H^{2} \end{matrix}\right.\right],$$

et expliquer les saturations, dans le composé complexe obtenu, par la formule

$$\left[Az^{3}\left\{\begin{matrix} 3CO \\ 3C^{2}H^{5} \end{matrix}\right.\right], \left[Az\left\{\begin{matrix} C \\ C^{2}H^{5} \end{matrix}\right., Az\left\{\begin{matrix} CHO \\ H^{2} \end{matrix}\right.\right]$$

Ce corps paraît analogue à ceux que M. W. Hofmann a obtenus en combinant l'urée aux cyanates; dans tous ces composés, la complication est due à l'union des atomes d'azote entre eux.

B. *Oxydation par l'oxyde de mercure.* — Avec l'oxyde de mercure, l'éthylcarbylamine dissoute dans l'éther subit une réaction un peu moins complexe. On constate encore, en même temps que la réduction de l'oxyde de mercure, le dégagement d'oxyde de carbone, l'odeur vive et pénible du cyanate d'éthyle se développe, et on obtient, comme principal produit d'oxydation, un corps cristallisé, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, d'où il se dépose en très-jolies aiguilles, mêlé à une liqueur sirupeuse, bouillant vers 190 degrés, qui dégage, quand on la chauffe, de l'ammoniaque et de l'oxyde de carbone, et paraît être de la formiamide. Le corps cristallisé, analysé à plusieurs reprises, a donné des nombres qui correspondent à la formule $C^9H^{22}Az^4O^2$:

	Expériences. I.	Expériences. II.	Calcul pour $C^9H^{22}Az^4O^2$.
C.....	49,18	49,25	49,54
H.....	10,79	10,59	10,09
Az.....	25,56	25,65	25,68

L'équation qui explique sa formation est la suivante :

$$5Az\left\{\begin{matrix}C'' \\ C^2H^5\end{matrix}\right. + 8HgO = C^9H^{22}Az^4O^2 + Az\left\{\begin{matrix}CHO \\ H^2\end{matrix}\right. + 5CO + 8Hg.$$

Ce corps serait produit par l'union de l'éthylformiamide à l'éthylurée

$$C^9Az^4H^{22}O^2 = \left[Az\left\{\begin{matrix}COH \\ C^2H^5 \\ H\end{matrix}\right.\right]^2, Az^2\left\{\begin{matrix}CO \\ C^2H^5 \\ H^3\end{matrix}\right.$$

formule qui a l'avantage de montrer le mode de saturation réciproque des divers éléments, et donne à ce composé une

constitution analogue à celle des autres produits d'oxydation de l'éthylcarbylamine et de la méthylcarbylamine, mais qui ne laisse pas que de rester encore un peu incertaine faute de réactions qui déterminent les fonctions de cette substance complexe.

Tous ces produits d'oxydation se déposent en très-beaux cristaux de leurs solutions alcooliques.

On peut, comme on le voit, expliquer la formation de tous ces corps par l'union d'un ou de deux atomes d'oxygène à la carbylamine primitive pour fournir dans le premier cas le cyanate, dans le second la méthylformiamide qui s'unissent soit entre eux, soit à la carbylamine elle-même, avec ou sans élimination d'oxyde de carbone.

En agissant avec l'oxyde d'argent, avec son carbonate, ou même avec l'oxyde de mercure et faisant varier les conditions, on obtient divers autres produits, qui compliquent encore cette étude déjà si pénible par la complexité et les propriétés nauséeuses ou irritantes des composés qui se forment.

§ 3. — Butylcarbylamine.

Préparation. — On a obtenu ce corps en chauffant l'iodure de butyle, provenant de l'alcool butylique de fermentation, avec le cyanure d'argent et décomposant la combinaison double produite, comme dans les cas précédents, par du cyanure de potassium.

On chauffe au bain d'huile à 130 degrés 2 parties d'iodure de butyle bouillant de 118 à 121 degrés avec 3 parties de cyanure d'argent; le mélange étant placé dans un appareil à reflux ne tarde pas à jaunir et à devenir pâteux. Dès qu'il commence à brunir légèrement on doit s'arrêter, car il se décomposerait très-rapidement et se résinifierait si l'on continuait à chauffer. Déjà pendant que le sel double se produit, on observe un dégagement de gaz, qui, recueillis sur la cuve à mercure et traités par la potasse, puis par

le brome, ont été trouvés être un mélange de butylène et de vapeur d'acide cyanhydrique.

Le sel double formé, [CAg Az, CAz-C^4H^9], est mélangé à l'iodure d'argent; il est très-visqueux et ne se concrète que fort lentement. Additionné d'eau, où il est soluble, et de cyanure de potassium pur, il s'échauffe, et une couche huileuse se sépare aussitôt : c'est la butylcarbylamine, qu'on recueille en la distillant au bain d'huile.

Le liquide ainsi obtenu n'a pas un point d'ébullition bien constant. Il bout de 113 à 122 degrés; toutefois, en opérant avec de l'iodure de butyle purifié avec soin et rectifiant à son tour la butylcarbylamine, on observe que la majeure partie de celle-ci passe de 114 à 117 degrés.

La liqueur distillant entre ces deux températures a donné à l'analyse les nombres suivants :

	Expériences.		Théorie pour Az $\left\{ \begin{matrix} C \\ C^4H^9 \end{matrix} \right.$.
	I.	II.	
C..... ...	71,65	71,80	72,30
H.....	10,73	10,64	10,84
Az.....	17,42	17,30	16,85

L'analyse de cette substance m'a offert les plus grandes difficultés. On évite très-difficilement qu'une partie du carbone n'échappe à la combustion ; on a toujours reconnu dans l'azote une petite quantité de gaz carbonés : c'est ce qui explique les différences de l'analyse.

La butylcarbylamine est un liquide incolore, à peu près insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, d'une odeur des plus repoussantes, analogue du reste à celle des carbylamines homologues; elle bout de 114 à 117 degrés. Sa densité à + 4 degrés a été trouvée égale à 0,7873. Introduite dans une ampoule de verre, nageant dans de l'alcool placé lui-même dans la pâte d'acide carbonique solide et d'éther, il a été impossible de la voir se solidifier. Le thermomètre marquait — 66 degrés. Elle est seulement devenue,

à cette basse température, visqueuse et opalescente; elle est restée ainsi jusque vers — 40 degrés, et n'a repris sa liquidité et sa transparence primitives qu'à — 33 degrés.

L'eau et les acides minéraux sont loin d'agir sur la butylcarbylamine avec autant de violence que sur les homologues précédemment décrits; on peut la mettre en effet en contact avec de l'eau assez fortement acidulée par l'acide chlorhydrique sans qu'une réaction paraisse au premier abord se produire. Mais peu à peu le tout s'échauffe, la couche supérieure de butylcarbylamine se colore en jaune, et disparaît en se combinant avec 1, puis avec 2 molécules d'eau. Mais pour en assurer l'hydratation complète, il faut chauffer quelques heures à 140 degrés. Traitant alors le produit par de la potasse caustique et distillant, il passe une liqueur très-alcaline, qui, desséchée sur la chaux caustique, bout de 65 à 70 degrés. C'est de la butylamine, comme nous allons le voir. En même temps on constate qu'il s'est produit une grande quantité d'acide formique qu'on retrouve uni à la potasse.

Le résultat de l'hydratation finale de la butylcarbylamine par l'eau acidulée est donc le suivant :

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix} C'' \\ C^4H^9 \end{matrix}\right.}_{\text{Butylcarbylamine.}} + 2H^2O = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix} C^4H^9 \\ H^2 \end{matrix}\right.}_{\text{Butylamine.}} + \underbrace{CHO.\,OH.}_{\text{Ac. formique.}}$$

Pour constater que le produit alcalin formé est bien de la butylamine, et en même temps pour s'assurer que la réaction qui lui donne lieu, c'est-à-dire l'hydratation de la butylcarbylamine, prend nettement naissance suivant l'équation précédente, et qu'il n'y a pas de transformation isomérique changeant la butylcarbylamine en valéronitrile, une partie du mélange précédent chauffée à 140 degrés a été distillée avec de la potasse, et les produits alcalins recueillis dans l'eau et saturés par de l'acide chlorhydrique. Cette

solution évaporée a donné un résidu de chlorhydrate bien cristallisé, *entièrement* et facilement soluble dans l'alcool absolu, preuve évidente qu'il ne contenait pas de sel ammoniac et par conséquent qu'il ne s'était pas formé corrélativement dans cette réaction d'acide valérique, et de transformation même partielle de la butylcarbylamine en valéronitrile.

Dans le chlorhydrate, transformé en chloroplatinate, on s'est borné à doser le platine ; on a obtenu

Pt pour 100..... ..... 35,64 et 35,39

au lieu de

Pt pour 100..... 35,14

que demandait la théorie pour la formule

$$\left[Az\left\{\begin{matrix}C^4H^9\\H^2\end{matrix}\right., HCl\right]^2, PtCl^4$$

du chloroplatinate de butylamine.

Je ferai observer avant d'abandonner l'histoire de ce corps qu'il est difficile de se procurer la butylcarbylamine à l'état de pureté, parce qu'il est déjà délicat d'obtenir pur l'iodure de butyle dont on se sert et parceque la grande altérabilité de la combinaison double d'argent et de butylcarbylamine est sans doute aussi cause du peu d'homogénéité du produit brut qui se forme.

II. — Isocarbylamines.

Parallèlement aux carbylamines proprement dites que l'on vient de décrire, doivent exister plusieurs classes de carbylamines isomères dans lesquelles le radical alcoolique, directement uni à l'azote, subit les diverses isoméries qui lui sont propres. Prenant pour exemple la propylcarbylamine $Az\left\{\begin{matrix}C\\C^3H^7\end{matrix}\right.$, nous voyons que ce symbole doit comprendre deux isomères suivant que le radical propyle C^3H^7

sera le propyle vrai de l'alcool de fermentation, qui paraît avoir la constitution (CH^2-CH^2-CH^3), ou bien qu'il représentera l'isopropyle (CH^3-CH-CH^3). Il existera de même deux butylcarbylamines et très-probablement trois amylcarbylamines. C'est pour vérifier cette conception théorique, que l'on a tenu à réaliser le premier terme de cette série de corps que l'on nommera *isocarbylamines*, où un radical d'isoalcool vient dans les carbylamines ordinaires se substituer au radical alcoolique de fermentation.

ISOPROPYLCARBYLAMINE [1].

L'isopropylcarbylamine est le premier terme de la série des isocarbylamines, l'éthyle ne pouvant subir d'isomérie.

Préparation. — On a placé dans un ballon 2 molécules de cyanure d'argent sec avec 1 molécule d'iodure d'isopropyle parfaitement pur. Le ballon, muni d'un appareil à reflux, a été chauffé à 108 degrés dans un bain d'eau salée. Aucune réaction ne se manifeste d'abord, mais au bout d'un certain temps la masse tout entière devient visqueuse, et il se dégage des gaz, toutefois en petite quantité. Ceux-ci analysés ont été trouvés être un mélange de parties égales d'acide cyanhydrique et de propylène. Quand la masse est devenue jaune-verdâtre et demi-fluide, on la laisse refroidir; en l'abandonnant plusieurs jours à elle-même, elle se prend en un mélange cristallin de cyanure double d'argent et d'isopropyle, et d'iodure d'argent.

A ce sel on ajoute du cyanure de potassium en solution aqueuse très-concentrée; la masse s'échauffe par la formation du cyanure double de potassium et d'argent, en même temps qu'une couche huileuse peu colorée vient surnager. On distille, et l'on obtient un liquide mobile, plus léger

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 723.

que l'eau, d'odeur désagréable, bouillant de 85 à 89 degrés, qui est l'isopropylcarbylamine, comme nous le verrons bientôt. Il se forme en même temps une petite quantité d'une base qu'on retrouve en solution dans l'eau qui a distillé, et dont nous parlerons plus loin. On obtient à très-peu près le poids théorique d'isopropylcarbylamine.

Le liquide qui surnage à l'eau, lavé, desséché, rectifié, bout de 86 à 89 degrés, en majeure partie à 87 degrés; il a donné à l'analyse les nombres suivants :

	Expériences.		Théorie
	I.	II.	pour C^4H^7Az.
C.....	69,17	»	69,45
H.....	10,48	»	10,15
Az.....	20,56	20,42	20,28

L'isopropylcarbylamine est un liquide d'odeur tout à fait analogue à celle des carbylamines déjà connues, d'abord éthérée et agréable, rappelant celle de l'acétonitrile pur, puis d'une amertume insupportable à la gorge; elle reste liquide, fluide et transparente à 68 degrés au-dessous de zéro; elle bout à 87 degrés, est soluble dans l'alcool et l'éther et presque insoluble dans l'eau. Sa densité à zéro est de 0,7596.

Elle jouit de la propriété générale des carbylamines de s'unir subitement aux acides avec une vive émission de chaleur. Les sels qui se forment ainsi se décomposent presque instantanément en présence de l'eau.

Traitée par l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, l'isopropylcarbylamine n'est pas aussi aisément détruite que les carbylamines à 1 ou 2 atomes de carbone. Si l'on en place une couche sur de l'eau assez fortement acidulée, on n'en produit pas l'hydratation instantanée et la transformation en isopropylamine et acide formique. Les deux couches se mélangent encore difficilement à froid; mais si on les laisse en contact, au bout de douze heures

on arrive à les mélanger par agitation. Mais on peut s'assurer en distillant, soit directement, soit à l'aide du vide, qu'une partie de l'isopropylcarbylamine s'est transformée en un liquide huileux, bouillant vers 220 degrés, et qui ne peut être que l'isopropylformiamide, qui prend naissance d'après l'équation

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C \\ C^3H^7 \end{array} \right. + H^2O = Az \left\{ \begin{array}{l} H \\ CHO \\ C^3H^7 \end{array} \right.$$

Le même phénomène se produit en effet, comme on l'a déjà vu, en traitant par la potasse aqueuse le chlorhydrate d'éthylcarbylamine. On a constaté que le produit d'hydratation intermédiaire qui se sépare dans ce dernier cas est bien l'éthylformiamide.

Pour arriver à compléter l'action de l'acide et de l'eau sur l'isopropylcarbylamine, il faut chauffer leur mélange de 120 à 140 degrés pendant quelques heures; on distille ensuite, et l'on peut s'assurer que la liqueur qui passe est très-riche en acide formique.

Le résidu, évaporé d'abord à l'étuve, puis dans le vide, doit contenir le chlorhydrate d'isopropylamine. Il est formé d'un sel très-déliquescent, soluble dans l'alcool absolu et ne contenant pas trace de sel ammoniac; nous en avons, en effet, retiré l'isopropylamine.

Isopropylamine, $Az \left\{ \begin{array}{l} CH^3\text{-}CH\text{-}CH^3 \\ H^2 \end{array} \right.$.

Le sel précédent a été additionné d'une certaine quantité de potasse très-concentrée, et le tout a été distillé. Les vapeurs ont été dirigées d'abord dans un tube rempli de potasse fondue en morceaux, et recueillies, dans un matras bien refroidi, sur de la baryte caustique, destinée à déshydrater complétement le produit qui se condense.

Une partie du liquide ainsi obtenu, versée dans l'eau et saturée par l'acide chlorhydrique, puis traitée par le chlo-

rure platinique, a laissé à l'évaporation un chloroplatinate cristallisé en belles aiguilles, qui a été analysé et a donné les résultats suivants :

	Expérience.	Théorie pour $\left[Az\left\{\begin{matrix}C^3H^7\\H^2\end{matrix}\right., HCl\right]^2, PtCl^4$.
C.....	13,25	13,62
H.....	3,94	3,78
Az.....	5,66	5,29
Pt.....	36,92	37,01

Ces nombres sont ceux du chloroplatinate d'isopropylamine, et cette base se produit d'après l'équation

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C\\CH^3\text{-}CH\text{-}CH^3\end{matrix}\right.}_{\text{Isopropylcarbylamine.}} + 2H^2O = \underbrace{CH^2O^2}_{\text{Acide formique.}} + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}H^2\\CH^3\text{-}CH\text{-}CH^3\end{matrix}\right.}_{\text{Isopropylamine.}}$$

Il est remarquable de voir qu'il ne se forme ni acide propionique, ni acide acétique, ni ammoniaque, qui indiqueraient, du reste, un changement isomérique dans la molécule pendant la réaction.

L'*isopropylamine* est un liquide mobile, d'odeur vive, ammoniacale et douceâtre, non trop désagréable; ses vapeurs sont extrêmement solubles dans l'eau; elle ne peut être solidifiée à — 66 degrés, température à laquelle elle conserve sa fluidité et toute sa transparence; elle bout de 31°,5 à 32°,5, la majeure partie vers 32 degrés.

Le *chlorhydrate* est un sel très-déliquescent, mais qui, évaporé lentement, peut s'obtenir en jolis cristaux cubiques qui fondent à 139°,5. Porté à 150 degrés dans le vide, ce sel se dissocie déjà un peu; tenu longtemps à 100 degrés, il se transforme en partie en un liquide rosé non cristallisable.

Le *chloroplatinate* forme de belles lamelles se prolongeant souvent en aiguilles aplaties, ou de jolies écailles

jaune d'or; il est assez soluble dans l'eau et même un peu soluble dans l'alcool additionné de son volume d'éther.

On connaît la propylamine vraie, qui donne, comme MM. Chappman et Thorp s'en sont assurés, de l'acide propionique, et non des acides acétique et carbonique, par son oxydation; elle a été obtenue par M. Mendius en faisant agir l'hydrogène naissant sur le propionitrile, et ne peut être confondue avec l'isopropylamine que je viens de décrire. En effet, la propylamine bout à 50 degrés et l'isopropylamine à 32 degrés; le chlorhydrate de la première fond un peu au-dessus de 100 degrés et cristallise en tables; celui de la seconde a une autre forme et fond à 139°,5. On ne peut donc douter de l'isomérie; on ne saurait aussi confondre l'isopropylamine avec son second isomère la triméthylamine, qui bout d'ailleurs à 9 degrés.

Il est donc démontré qu'à côté des carbylamines proprement dites existe une série d'isocarbylamines dont l'isopropylcarbylamine est le premier terme. C'est ainsi que le symbole AzC^4H^7 représente d'abord deux termes isomères, le *butyronitrile* et la *propylcarbylamine*. Le premier appartient à la classe des *nitriles proprement dits*, ou anciens éthers cyanhydriques, caractérisée par ce fait général, que, pour tous les termes qui la composent, l'hydratation produira de l'ammoniaque et un acide gras, dans ce cas spécial l'acide butyrique; le second isomère, la propylcarbylamine, appartient à la classe des *carbylamines*, caractérisée tout entière par ceci, que l'hydratation complète de chacun de ses termes donnera de l'acide formique et une amine, dans notre cas particulier la propylamine. Mais bien plus, dans cette seconde classe d'isomères existent des corps ayant tous les caractères de la classe, mais pouvant jouir en même temps d'une isomérie de second ordre, isomérie due à une modification, non du groupement typique, mais de l'un des radicaux de la molécule qui entrent dans ce

groupement. C'est ainsi que les deux isoméries du radical propyle donnent naissance à la propylcarbylamine et à l'isopropylcarbylamine.

CONCLUSIONS DE LA DEUXIÈME PARTIE.

Il existe donc, parallèlement à la série des éthers dits *cyanhydriques* ou *nitriles proprement dits*, découverte par Pelouze, une série correspondante d'isomères que nous avons nommés *carbylamines*, et qui diffèrent essentiellement des premiers en ce que ceux-ci, par leur hydratation complète, reproduisent un sel d'ammoniaque à acide gras, tandis que les seconds donnent une amine à radical alcoolique et de l'acide formique; de telle sorte que, tandis que pour les premiers tous les atomes de carbone restent unis pour produire l'acide gras d'où ils peuvent être dérivés (comme l'a fait voir M. Dumas), les seconds se divisent toujours en deux parts, dont l'une constante, l'acide formique, contient un des atomes de carbone de la carbylamine.

Nous servant de la représentation symbolique employée aujourd'hui, et tenant compte de ce que le groupe CAz, fourni par le cyanure d'argent, s'unit aux groupes monoatomiques $CH^3, C^2H^5, \ldots$, provenant des iodures alcooliques pour former ces corps, et que ceux-ci se dédoublent en deux autres, dont l'un contient intégralement ces radicaux alcooliques $CH^3, C^2H^5, \ldots$, nous avons représenté ces carbylamines par la formule générale

$$Az \left\{ \begin{matrix} C \\ R' \end{matrix} \right. .$$

Sachant de plus, par ces expériences, que ces corps ne sont pas saturés, car ils s'unissent violemment aux hydracides et aux oxacides, nous avons représenté leur con-

stitution par le symbole

$$Az \begin{cases} C'' \\ R' \end{cases}.$$

Nous rappelant alors qu'il existe deux séries d'éthers cyaniques, les éthers cyaniques découverts par M. Wurtz, que leurs propriétés conduisent à considérer comme les vraies carbimides alcooliques, et à écrire

$$Az \begin{cases} CO'' \\ R' \end{cases},$$

et les éthers cyaniques de M. Cloëz, vrais éthers cyaniques qui donnent, par leur hydratation, de l'acide cyanique et l'alcool correspondant, et que nous devons donc représenter par le symbole

$$Az \equiv (C.OR)''',$$

nous avons été frappé, dès les premiers instants [1], du rapport qui existe entre les anciens éthers dits *cyanhydriques* ou *nitriles*,

$$Az \equiv (C.R)''',$$

et les éthers cyaniques de M. Cloëz,

$$Az \equiv (C.OR)''',$$

et entre les carbylamines,

$$Az \begin{cases} C'' \\ R' \end{cases},$$

et les carbimides ou éthers cyaniques de M. Wurtz,

$$Az \begin{cases} CO'' \\ R' \end{cases}.$$

Nous avons donc pensé que nous pourrions passer directement, par oxydation, des carbylamines aux cyanates de M. Wurtz, et non à ceux de M. Cloëz, et nous avons pu,

---

[1] *Voir* ma première Note (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 468).

en réalisant cette conception, donner cette nouvelle preuve de la constitution de ces corps.

Nous avons admis ensuite, qu'étant donnée une carbylamine déjà isomère de l'un des anciens nitriles, elle pouvait être, à son tour, affectée d'une isomérie de second ordre, c'est-à-dire d'une isomérie qui, sans toucher au type général de la molécule (type révélé par sa réaction caractéristique de donner par hydratation de l'acide formique et une amine à radical alcoolique), viendrait modifier seulement la structure intime de ce radical; de telle sorte que, s'il existe deux radicaux isomères, le *propyle* et l'*isopropyle*, il doive exister deux carbylamines, la propylcarbylamine et l'isopropylcarbylamine, celle-ci devant donner par hydratation l'isopropylamine, et non la propylamine, comme la première. C'est ce que l'expérience a réalisé en effet.

On ne saurait donc trop s'appuyer aujourd'hui sur ces théories dites *atomiques*, et se servir de ces notations si générales et si simples qui permettent de prévoir ainsi, de poursuivre et de réaliser la vérité pas à pas: non que ces théories doivent être par nous considérées comme nous ayant donné d'ores et déjà le secret de la position respective des atomes, mais seulement comme ayant mis à notre disposition des symboles abrégés qui nous font prévoir dans bien des cas et représenter élégamment et simplement les propriétés génériques des corps.

Les carbylamines sont-elles les vrais éthers cyanhydriques? Non, si l'on convient de donner ce nom aux éthers qui, par leur hydratation, reproduiraient l'acide cyanhydrique et l'alcool, ou plutôt l'acide formique, l'ammoniaque et l'alcool, car l'acide cyanhydrique lui-même, en s'hydratant, donne les deux premiers. On pourait peut-être, se fondant sur ce que l'hydratation des carbylamines ne se fait qu'en présence de l'eau, aidée de la chaleur ou des acides, et sachant que dans ces conditions l'ammonia-

que ou son chlorhydrate peuvent agir sur l'alcool pour donner de l'éthylamine, comme l'a fait voir M. Berthelot, on pourrait, dis-je, peut-être admettre que l'hydratation des carbylamines produit tout d'abord les corps qui résulteraient de la saponification par l'eau des vrais éthers cyanhydriques ; mais en réalité tout éther est caractérisé, non-seulement en ce qu'il s'hydrate pour reproduire un alcool et un acide, mais aussi en ce que cette hydratation ne produit pas de corps intermédiaires. Au contraire, nous savons que nos carbylamines peuvent s'hydrater en deux phases pour former d'abord une amide (éthylformiamide, méthylformiamide,...) et ensuite un vrai sel. Ce ne sont donc pas des éthers, mais bien des nitriles, suivant la définition donnée de ces corps par M. Dumas, et étendue dans ce travail aux sels d'amines ; ou, si l'on veut, ce sont des corps du type ammoniaque, incapables, en s'unissant à une seule molécule d'eau ou d'hydracide, de donner de vrais sels, mais bien produisant des amides, qui ne sauraient se prêter aux doubles décompositions.

Après avoir consacré beaucoup de temps et de bonne volonté à ces travaux, nous ne les abandonnerons pas parce que nous croirions le sujet épuisé: bien au contraire. L'étude des combinaisons que forment les carbylamines avec les acides, l'action du gaz ammoniac sur ces combinaisons, l'action des iodures alcooliques et celle de l'hydrogène naissant sur les carbylamines, et l'histoire de leurs produits de polymérisation, ont été à peine ébauchées. J'en dirai autant de la recherche des isomères où l'acétylène, l'allylène, etc., viendraient remplacer le carbone diatomique, de manière à donner des corps tels que

$$Az\left\{\begin{matrix}(C^2H^2)'' \\ R'\end{matrix}\right., \quad Az\left\{\begin{matrix}(C^3H^6)'' \\ R'\end{matrix}\right.,$$

au lieu des composés

$$Az\left\{\begin{matrix}C'' \\ R'\end{matrix}\right.,$$

autant de séries intéressantes que l'on pourrait sans doute avec certaines précautions obtenir par l'action des déshydratants neutres ou alcalins sur les corps tels que l'éthylacétamide, l'éthylpropionamide, etc.

La recherche des dérivés où le carbone diatonique de la carbylamine viendrait remplacer CO'' dans les urées composées pour donner de vraies carbylurées, telles que

$$Az^2 \begin{cases} C'' \\ C^2H^5 \\ H^3 \end{cases} \quad \text{ou} \quad Az^2 \begin{cases} C'' \\ CH^3 \\ H^3 \end{cases}$$

comparables à l'éthylurée

$$Az^2 \begin{cases} CO \\ C^2H^5 \\ H^3 \end{cases}$$

a été aussi à peine indiquée; mais il est nécessaire de s'arrêter quelque temps dans un travail où les propriétés si pénibles des corps que l'on manie ont moins épuisé ma patience que ma santé et la tolérance qu'il m'est permis de demander à ceux avec qui j'ai eu l'honneur de travailler.

D'une manière plus générale, il nous paraît résulter de ces recherches qu'il existe parmi les nombreux composés groupés jusqu'ici autour du cyanogène deux séries parallèles de corps qui ne doivent plus être confondus. L'une d'elles est celle des corps où l'azote est saturé par un groupement unique triatomique; l'autre, celle des composés où il est uni à deux groupes, l'un diatomique, l'autre mono-atomique. A la première appartient l'acide cyanhydrique $CHAz$; par conséquent tous les cyanures, tant métalliques qu'alcooliques (anciens nitriles), ainsi que les cyanates de M. Cloëz : c'est la série des composés cyanogénés proprement dits. A la deuxième appartiennent

les carbylamines, les cyanates de M. Wurtz, ou carbimides, les urées, et, d'après moi, tout en faisant certaines réserves, les cyanures de radicaux acides obtenus par M. Huebner.

On peut passer de la première série de ces corps à la seconde, passer des cyanures métalliques aux carbylamines, des cyanates aux carbimides, on ne sait pas encore faire l'inverse. Il serait difficile de s'expliquer ce fait sans admettre que la transformation des corps de la première série dans ceux de la deuxième est corrélative à un dégagement de chaleur, ce dont il serait possible de donner la preuve en brûlant deux à deux chacun des isomères et s'assurant que la chaleur de combustion des corps de la première série est supérieure à celle des corps de la seconde.

L'existence du groupe unique triatomique saturant l'azote, dans les corps de la première série, résulte du remplacement de H dans l'acide cyanhydrique $AzCH$, ou plus généralement de R dans les cyanures proprement dits $AzCR$, par un radical mono-atomique lié par le carbone, comme dans les nitriles $AzC-CH^3$, $AzC-C^2H^5$, ou par l'oxygène, comme dans les cyanates $AzC-OR$, de M. Cloëz. On voit que les liaisons $Az \equiv C$ du cyanogène primitif dans l'acide cyanhydrique $Az \equiv CH$, ou dans les cyanates $Az \equiv C-OR$, ont été conservées, et que les corps qui en résultent sont aptes à reproduire les dérivés proprement dits du cyanogène, et peuvent donner des corps en C^n (n étant le nombre total des atomes de carbone), dans les cas où, comme dans les nitriles proprement dits, ces atomes de carbone sont unis directement entre eux.

Au contraire, les corps du deuxième groupe résultent de l'union à l'azote de deux radicaux séparés, dont l'un contient le carbone du cyanogène primitif, soit libre de tout autre contact, comme dans les carbylamines, soit à l'état d'oxyde comme dans les carbimides ou dans les urées. Le groupement $C \equiv Az$ du cyanogène a disparu et a

fait place au groupement C = Az, et les corps résultants sont caractérisés, en ce qu'ils ne donnent plus les dérivés des vrais cyanures et qu'ils perdent facilement, spécialement sous l'influence de l'eau, un atome de carbone à l'état d'acide cyanhydrique, d'acide formique ou d'acide carbonique.

Quoi qu'il en soit d'ailleurs de ces considérations théoriques, qui sont pour nous transitoirement de si utiles moyens de recherche et de classification, les faits principaux consignés dans ce Mémoire peuvent se résumer en ces deux propositions :

Les éthers cyanhydriques ou nitriles proprement dits, et l'acide cyanhydrique lui-même, sont des corps comparables à l'ammoniaque.

Ces nitriles ont des isomères, qui sont les carbylamines.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES SUR LES FIGURES D'ÉQUILIBRE D'UNE MASSE LIQUIDE SANS PESANTEUR

8e SÉRIE [1];

PAR M. J. PLATEAU.

Extrait par l'Auteur.

Recherches des causes d'où dépendent le facile développement et la persistance des lames liquides; tension des surfaces liquides; principe nouveau concernant ces surfaces.

En discutant, dans la série précédente, les divers procédés de réalisation des lames liquides, j'ai cherché à faire

[1] *Mémoires de l'Académie de Bruxelles*, t. XXXVII. — Pour les résumés des séries précédentes, voir les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 203; t. L, p. 97; t. LIII, p. 26; t. LXII, p. 210; t. LXIV, p. 473; et 4e série, t. VIII, p. 362.

bien comprendre que toujours la cohésion et la viscosité président à cette réalisation, en ce que la première s'oppose au déchirement du liquide, tandis que la seconde rend difficiles les mouvements relatifs des molécules quand le liquide est amené à un certain degré d'atténuation, et ralentit ainsi l'atténuation ultérieure; j'ai conclu de là que la propriété de s'étendre en lames minces devait appartenir à tous les liquides, et j'ai tâché de montrer qu'il en est réellement ainsi.

Mais si tous les liquides peuvent se développer en lames minces, ils présentent néanmoins, quant à la facilité de ce développement et quant à la persistance des lames engendrées, des différences considérables : on gonfle aisément, par exemple, de grosses bulles à l'orifice d'une pipe avec de l'eau de savon, et personne ne s'aviserait d'essayer avec de l'eau pure. On attribue généralement à la viscosité l'extension aisée de l'eau de savon et de quelques autres liquides en lames minces de grande étendue; mais je fais voir que la viscosité, du moins telle qu'on l'entend, ne joue qu'un rôle minime dans cette facilité d'extension. En effet, des expériences dont il sera question plus loin montrent que, dans une solution d'une partie de savon de Marseille dans 40 parties d'eau, solution avec laquelle on gonfle, à l'orifice d'une pipe de terre ordinaire, des bulles de plus de 25 centimètres de diamètre, la viscosité est à peine supérieure à celle de l'eau pure; en outre, il suffit d'une partie du même savon dans 500 parties d'eau pour qu'on obtienne encore des bulles d'un décimètre; enfin les huiles grasses, la glycérine pure ou étendue d'eau, la mélasse dans les mêmes conditions, et des solutions de gomme arabique à différents degrés de concentration, liquides qui tous sont plus visqueux que l'eau de savon, refusent absolument de se laisser façonner en bulles à l'orifice de la pipe. Il faut donc chercher ailleurs la cause du phénomène; c'est ce que je fais dans la série actuelle, et l'on

verra que la cause dont il s'agit paraît résider dans les propriétés les plus mystérieuses des liquides.

Je commence par étudier un élément dont l'influence doit être regardée comme évidente, savoir : la tension des surfaces liquides, propriété curieuse dont l'existence est demeurée longtemps à l'état de simple hypothèse. Afin de la mettre dans tout son jour, j'en trace d'abord l'historique; je passe ainsi en revue les recherches de Segner, Leidenfrost, Young, Hough, MM. Henry, Hagen, Lamarle, Dupré, Van der Mensbrugghe et Quincke; je rappelle, en outre, mon principe général relatif aux systèmes laminaires, et de cet ensemble je tire les résultats suivants :

1° La tension existe bien réellement dans toute surface liquide, et, par suite, dans toute lame liquide; 2° cette tension est indépendante des courbures de la surface ou de la lame; elle est la même dans toute l'étendue d'une même surface ou d'une même lame, et la même aussi, en chaque point, dans toutes les directions tangentielles; 3° elle est indépendante de l'épaisseur des lames, du moins tant que cette épaisseur n'est pas inférieure au double du rayon de l'attraction moléculaire; 4° elle varie avec la nature des liquides; 5° pour un même liquide, elle varie en sens inverse de la température; mais, aux températures ordinaires, elle éprouve peu de changements; 6° on possède un grand nombre de procédés pour la mesure de la tension.

La tension fait constamment effort pour briser les lames; mais, en conséquence du 3° précédent, cet effort n'est pas plus grand dans une lame très-mince que dans une lame relativement épaisse. Si donc, en réalité, les lames très-minces éclatent plus aisément, c'est sans doute parce qu'elles résistent moins aux causes étrangères de rupture, telles que l'agitation de l'air, les petits ébranlements, etc.

Les lames un peu grandes de la plupart des liquides éclatent aussitôt après leur développement; d'après cela, pour pouvoir soumettre à l'observation les lames d'un grand

nombre de liquides, j'ai dû ne donner à celles-ci que de petites dimensions; j'ai choisi les calottes formées à la surface des liquides par l'ascension de bulles d'air, et l'on n'a porté son attention que sur celles dont la base avait un diamètre compris entre 10 et 12 millimètres. Quand le liquide était plus ou moins volatil, comme l'eau et les solutions aqueuses, l'alcool, etc., on opérait dans une atmosphère saturée de sa vapeur, et quand, au contraire, le liquide tendait à absorber l'humidité ambiante, comme la glycérine, l'acide sulfurique, etc., on opérait dans une atmosphère desséchée.

Ces expériences m'ont conduit à partager les liquides, au point de vue de leurs lames, en trois catégories principales. Les caractères généraux de la première sont : peu ou point de mousse par l'agitation; impossibilité de gonfler des bulles; courte durée des lames; absence de couleurs sur les calottes ou coloration tardive, seulement naissante et n'offrant que le rouge et le vert des derniers ordres. Parmi les nombreux liquides qui se rangent dans la catégorie dont il s'agit, je citerai l'eau, la glycérine, les acides sulfurique et azotique, l'ammoniaque, des solutions saturées d'acide tartrique, d'azotate de potasse, de carbonate de soude et de chlorure de calcium.

Les liquides de la deuxième catégorie se distinguent des précédents par une coloration des lames prompte, prononcée, et montrant les teintes de tous les ordres. Ces liquides sont : les huiles grasses, l'acide lactique, l'acide acétique cristallisable, l'essence de térébenthine, l'alcool, la benzine, la liqueur des Hollandais, le chloroforme, l'éther sulfurique, le sulfure de carbone [1], et sans doute un grand nombre d'autres.

---

[1] A la température ordinaire, les calottes de sulfure de carbone, calottes qui ne persistent qu'une fraction de seconde, n'offrent pas de couleurs; mais, à quelques degrés au-dessous de zéro, on observe sur plusieurs d'entre elles une vive coloration.

Les liquides qui appartiennent à la troisième catégorie se recouvrent, par l'agitation, d'une mousse volumineuse et très-persistante; on les gonfle aisément en bulles à l'orifice d'une pipe; leurs calottes se maintiennent beaucoup plus longtemps que celles des deux catégories précédentes, ordinairement plusieurs heures, quelquefois même plusieurs jours; elles ont d'abord, en général, une phase incolore très-notable, dont la durée diffère beaucoup d'un liquide à un autre, puis se teintent graduellement, mais d'une manière qui varie un peu avec les liquides. Cette catégorie est peu nombreuse; si l'on fait abstraction de quelques substances qui ne sont liquides qu'à chaud, comme le verre, elle se réduit essentiellement, je pense, aux solutions des différents savons, à la solution de saponine et à celle d'albumine; on peut y joindre la solution d'acétate de peroxyde de fer.

Pour ne pas donner trop de longueur à ce résumé, j'omets une série de faits curieux qui se sont présentés dans le cours des expériences, et dont on trouvera l'exposé dans le Mémoire. Je passe aux déductions qui ont un rapport immédiat avec la question que je traite.

Les lames de la deuxième catégorie se colorent, on l'a vu, dès leur formation ou fort peu de temps après, de teintes vives et appartenant à tous les ordres; d'où il faut conclure qu'elles s'amincissent avec une extrême vitesse.

Dans les lames de la première catégorie, il n'y a jamais, on l'a vu aussi, coloration immédiate ou presque telle; la très-grande majorité restent blanches jusqu'à leur rupture; dans les cas très-rares où ces lames se colorent, ce n'est qu'après plusieurs secondes et quelquefois après deux minutes. De là résulte évidemment que, dans cette catégorie, l'amincissement est, au contraire, fort lent.

Dans les lames de la troisième catégorie, il y a également, on l'a vu encore, une phase blanche généralement longue, et la coloration qui se manifeste ensuite ne varie

jamais rapidement. Il suit de là que, dans la troisième catégorie comme dans la première, l'amincissement s'effectue avec beaucoup de lenteur.

On ne peut attribuer à la viscosité ordinaire cette grande différence dans la vitesse d'amincissement des lames entre la deuxième catégorie et les deux autres; car, par exemple, les huiles grasses et l'acide lactique, qui appartiennent à la deuxième catégorie, sont des liquides beaucoup plus visqueux que la plupart de ceux de la première et de la troisième; l'essence de térébenthine, de la deuxième également, est plus visqueuse que l'eau, qui est de la première, etc. Or, ce qui caractérise une lame, c'est l'étendue considérable des surfaces relativement au volume; force nous est donc de reconnaître ici une influence des faces de la lame, et de chercher la cause de la grande différence dont il s'agit dans une viscosité propre des couches superficielles, indépendante, ou à peu près, de la viscosité intérieure, et qui, très-faible dans les liquides de la deuxième catégorie, est, au contraire, très-forte dans ceux de la première et de la troisième.

Ce principe admis, appliquons-le aux phénomènes. Prenons une calotte au moment de sa génération, et portons notre attention sur l'une des deux faces de la lame, sur la face convexe, par exemple; concevons-la partagée en anneaux moléculaires horizontaux, depuis le sommet jusqu'à la base. Tous ces anneaux descendent, et conséquemment chacun d'eux va en augmentant toujours de diamètre, ce qui exige que ses molécules s'écartent davantage, et que d'autres molécules, appartenant à la couche sous-jacente, viennent se loger dans les interstices pour rétabir un arrangement uniforme. La même chose doit évidemment s'entendre de la face concave. Considérons maintenant l'un des anneaux moléculaires dont il s'agit à son départ du sommet; il est clair que, pour un petit trajet effectué, les distances entre les molécules de cet anneau s'accroissent

beaucoup; on admettra, de plus, sans peine, que les mouvements en question ne s'exécutent pas avec une régularité mathématique, et qu'ainsi, dans un même anneau, les intervalles moléculaires ne demeurent pas absolument égaux entre eux. Cela posé, imaginons que quelque cause mette obstacle à la libre arrivée des molécules sous-jacentes dans les interstices; l'un ou l'autre de ceux-ci deviendra bientôt assez grand pour que l'attraction des molécules qu'il sépare ne puisse plus contre-balancer la tension; alors ces molécules entraîneront aisément leurs voisines plus intérieures, qui, elles aussi, subissent des écartements; la séparation s'approfondira de proche en proche, et la lame se déchirera en ce point. Or, dans les calottes de la première catégorie, les couches superficielles ont, d'après mon principe, une très-forte viscosité, les mouvements moléculaires y sont difficiles, et l'on comprend dès lors que, très-près du sommet de l'une ou de l'autre des faces, un intervalle moléculaire agrandi peut n'avoir pas le temps d'être comblé avant que la tension, si elle est assez énergique, y détermine le déchirement ci-dessus. Telle est, selon moi, l'explication de la rupture de presque toutes les calottes de la première catégorie avant qu'on distingue sur elles aucune coloration.

On voit actuellement pourquoi il est impossible de gonfler des bulles avec les lames de cette catégorie : c'est que la lame ne peut s'étendre sous l'action du souffle sans que les molécules de ses deux faces s'écartent continuellement pour appeler dans leurs interstices des molécules plus intérieures, ce qui donne lieu à des chances multipliées de déchirement.

Dans les lames de la deuxième catégorie, les déchirements doivent être infiniment plus rares : ici, en effet, d'après mon principe, la mobilité moléculaire des couches superficielles est très-grande, et conséquemment il y a peu d'obstacle à l'arrivée des molécules intérieures dans les

interstices agrandis des extérieures ; aussi les lames de cette catégorie atteignent-elles en très-peu de temps une extrême ténuité. Cette atténuation si rapide nous apprend pourquoi l'on ne parvient pas non plus à gonfler des bulles avec les liquides dont il s'agit : quand on a puisé une lame plane dans l'orifice de la pipe, la succion opérée par la petite masse qui règne le long du pourtour, et la descente du liquide due à ce qu'on ne tient pas l'orifice parfaitement horizontal, rendent presque instantanément cette lame si mince, qu'elle éclate souvent par les mouvements inévitables de la main, avant qu'on ait pu porter le tube à la bouche ; et lorsque cela n'arrive pas, l'extension naissante de la lame par l'insufflation, et la descente du liquide vers le point le plus bas, amènent bientôt le même effet.

Arrivons enfin à la troisième catégorie, c'est-à-dire à la plus importante, à celle des liquides qui se laissent gonfler en bulles. Ici, comme dans la première catégorie, les couches superficielles ont peu de mobilité moléculaire, et l'amincissement s'effectue avec lenteur ; mais les déchirements sont rares, puisque, malgré la descente du liquide et l'action du souffle, les lames persistent et peuvent recevoir une grande extension. Si l'on admet les idées exposées ci-dessus, on en conclura que, dans les liquides de la catégorie actuelle, la tension est insuffisante pour produire les déchirements, et c'est ce que vient appuyer la comparaison des tensions respectives de l'eau et de notre solution de savon de Marseille : la tension d'une lame d'eau, à la température ordinaire, est 14,6, et celle d'une lame d'une solution formée d'une partie de savon de Marseille et de 40 parties d'eau n'est que 5,64 (1), c'est-à-dire entre la moitié et le tiers de la précédente.

Cependant, pour qu'un liquide puisse s'étendre en

(1) Ces tensions sont exprimées en milligrammes par millimètre de longueur.

bulles, il n'est pas indispensable que la tension soit faible d'une manière absolue : il suffit qu'elle le soit relativement à la viscosité des couches superficielles, ou, en d'autres termes, que le rapport entre la viscosité superficielle et la tension soit assez grand. Par exemple, tandis que la tension d'une lame d'eau de savon n'est, comme nous venons de le voir, que 5,64, celle d'une lame d'une solution d'albumine formée en ajoutant à du blanc d'œuf un dixième de son volume d'eau, est 11,42, c'est-à-dire deux fois aussi forte; mais, dans les calottes de savon, la phase incolore n'est, au maximum, que de 20 secondes, et dans celles d'albumine elle est de plusieurs heures. Ainsi, en passant du premier de ces liquides au second, la tension, ou la force qui tend à déchirer les lames, devient double, mais la résistance à ce déchirement augmente en même temps par l'augmentation de la viscosité des couches superficielles, et la solution d'albumine s'étend en bulles comme celle de savon, seulement à un moindre degré.

Telle est la théorie que je propose comme solution de la question principale traitée dans la série actuelle : pour qu'un liquide puisse se développer en lames à la fois grandes et persistantes, et conséquemment se laisse gonfler en bulles, il faut d'abord que la viscosité propre des couches superficielles de ses lames soit forte, afin que l'amincissement s'opère avec lenteur; mais il faut, en outre, que sa tension soit relativement faible, afin qu'elle ne puisse vaincre la résistance opposée au déchirement par la viscocosité ci-dessus lorsque, dans les mouvements superficiels, des molécules s'écartent outre mesure. Seulement, je fais voir, par des raisons trop longues à développer ici, que le rapport entre la viscosité superficielle et la tension pour lequel la formation des bulles devient possible, doit être d'autant plus grand que la viscosité superficielle est plus énergique.

Je passe ensuite à une série de faits à l'appui de cette

théorie. J'ai cherché d'abord à établir, par des expériences directes, l'existence de la viscosité propre des couches superficielles, et les différences qu'elle présente d'un liquide à un autre. Voici, en substance, le mode d'expérimentation que j'ai adopté, et qui m'a parfaitement réussi.

Au centre d'une capsule cylindrique en verre de 11 centimètres de diamètre intérieur et 6 de profondeur, est fixé un pivot de 25 millimètres de hauteur, portant une aiguille aimantée longue de 10 centimètres. Lorsqu'on veut procéder à une expérience, on verse dans la capsule du liquide à essayer, jusqu'à ce qu'il affleure simplement la face inférieure de l'aiguille; puis, à l'aide d'un barreau aimanté, on amène l'aiguille à 90 degrés du méridien magnétique, et on l'y maintient jusqu'à ce qu'on juge que la surface du liquide est redevenue immobile; alors on enlève brusquement le barreau, et l'on compte le temps qu'emploie l'aiguille à parcourir un angle déterminé; dans mes expériences, cet angle était de 85 degrés. Ce temps annoté, on ajoute du même liquide jusqu'à 2 centimètres environ au-dessus de l'aiguille, on débarrasse l'intérieur de la chape de la petite quantité d'air qu'elle contient, et l'on compte, dans ces nouvelles conditions, la durée du parcours de l'angle de 85 degrés, comme ci-dessus.

J'ai soumis à ces expériences cinq liquides de la première catégorie, savoir : l'eau, la glycérine, et des solutions saturées de carbonate de soude, d'azotate de potasse et de chlorure de calcium. Or, bien que l'aiguille semble devoir éprouver environ deux fois moins de résistance à la surface du liquide que dans l'intérieur, cependant, pour chacun des liquides ci-dessus, sa vitesse a été beaucoup moindre dans le premier cas que dans le second : pour l'eau, par exemple, dans une série d'observations, la durée moyenne du parcours des 85 degrés sur la surface a été de $4^s,59$, tandis qu'à l'intérieur elle n'a été que de $2^s,37$. Il faut donc bien reconnaître que la surface de ces liquides oppose au mou-

vement de l'aiguille une résistance particulière, ou, en d'autres termes, que la couche superficielle possède une viscosité propre et beaucoup plus forte que la viscosité de l'intérieur. Ajoutons que si, pendant que l'aiguille est maintenue, sur la surface, à 90 degrés du méridien magnétique, on dépose sur cette surface, et dans ce méridien, un très-petit corps léger, tel qu'un fragment minime de feuille d'or, on voit, dès qu'on donne la liberté à l'aiguille, ce petit corps se déplacer et marcher dans le même sens que celle-ci, d'où il résulte que toute la surface du liquide tourne en même temps que l'aiguille.

Cinq liquides de la deuxième catégorie, savoir : l'alcool, l'essence de térébenthine, l'huile d'olive, l'éther sulfurique et le sulfure de carbone, ont été essayés de la même manière, et, pour chacun d'eux, la vitesse a été, au contraire, plus grande sur la surface qu'à l'intérieur : pour l'alcool, par exemple, la durée du parcours des 85 degrés a été, en moyenne, de $1^s,48$ sur la surface et de $3^s,30$ à l'intérieur; de plus, pour les mêmes liquides encore, le petit corps flottant déposé dans le méridien magnétique n'était nullement déplacé par le mouvement de l'aiguille, laquelle venait simplement le heurter. Il suit de là que, dans les liquides de la deuxième catégorie, la couche superficielle n'a pas plus de viscosité que l'intérieur; mais je fais voir qu'en réalité elle en a moins. Je me bornerai ici à rapporter à cet égard un seul fait. Si l'on effectue, sur un mélange à volumes égaux d'eau et d'alcool, l'expérience du petit corps flottant, celui-ci est simplement heurté par l'aiguille; ainsi, l'excès de viscosité superficielle de l'eau est complétement détruit par la présence de l'alcool. Il faut donc que la couche superficielle de ce dernier soit moins visqueuse que l'intérieur, ou, si je puis m'exprimer de cette manière, possède un excès négatif de viscosité qui annule l'excès positif appartenant à l'eau.

Enfin cinq liquides de la troisième catégorie, savoir :

des solutions de savon de Marseille, de savon mou de ménage, de savon de colophane, de saponine et d'albumine, soumis également aux épreuves de l'aiguille, ont accusé, comme ceux de la première catégorie, une viscosité superficielle beaucoup plus forte que la viscosité intérieure. L'un d'eux, la solution de saponine, a fourni, sous ce rapport, des résultats extraordinaires; sa viscosité superficielle est d'une extrême énergie : l'aiguille placée sur la surface, à 90 degrés du méridien magnétique, puis laissée libre, demeure dans cette position comme si le liquide était recouvert d'une pellicule solide, et cependant il est impossible de constater par aucun moyen la présence d'une semblable pellicule. La solution d'albumine offre un caractère analogue, mais à un moindre degré.

Ainsi les résultats obtenus avec l'aiguille à l'égard des quinze liquides que j'ai soumis à ce genre d'essai, confirment pleinement les déductions tirées des expériences sur les calottes laminaires; on peut donc, je pense, regarder comme bien établi le principe suivant :

La couche superficielle des liquides a une viscosité propre, indépendante de la viscosité de l'intérieur de la masse; dans certains liquides, cette viscosité superficielle est plus forte que la viscosité intérieure, et souvent de beaucoup, comme dans l'eau et surtout dans une solution de saponine; dans d'autres liquides elle est, au contraire, plus faible que la viscosité intérieure, et souvent aussi de beaucoup, comme dans l'essence de térébenthine, l'alcool, etc.

L'idée d'une viscosité propre de la couche superficielle des liquides avait déjà été mise en avant par M. Hagen; mais ce savant paraît considérer la viscosité dont il s'agit comme l'emportant, dans tous les liquides, sur la viscosité intérieure.

Pour pouvoir apprécier nettement les relations entre la viscosité superficielle et la tension, il faudrait avoir un

moyen précis de déterminer numériquement les valeurs du premier de ces éléments comme on détermine celles du second. Ce moyen précis, je l'ai cherché en vain ; mais je montre qu'à l'égard de ceux des liquides de la première et de la troisième catégorie, dans lesquels la viscosité superficielle n'excède pas considérablement celle de l'eau, on peut adopter, comme valeurs relatives approchées de cette viscosité, les rapports entre les durées du parcours de l'aiguille sur la surface et à l'intérieur ; seulement, quand il s'agit d'un liquide à viscosité intérieure très-forte, tel que la glycérine, le rapport doit subir une correction. J'ai donc calculé les rapports en question ; puis, représentant par 100 la viscosité superficielle de l'eau, j'ai exprimé celles des autres liquides dans le même système d'unités ; enfin j'ai divisé par les valeurs respectives des tensions des lames les nombres ainsi obtenus, ce qui a fourni les deux tableaux suivants :

Première catégorie.

LIQUIDES.	VISCOSITÉ superficielle.	TENSION des lames.	RAPPORT de la viscosité superficielle à la tension.
Eau	100,00	14,60	6,85
Glycérine de Price	60,42	8,00	7,55
Solution saturée de carbonate de soude	91,14	8,56	10,65
» d'azotate de potasse	96,35	11,22	8,59
» de chlorure de calcium	90,62	11,06	8,19

Troisième catégorie.

LIQUIDES.	VISCOSITÉ superficielle.	TENSION des lames.	RAPPORT de la viscosité superficielle à la tension.
Solution de savon de Marseille à $\frac{1}{40}$	94,79	5,64	16,81
» de savon mou de ménage à $\frac{1}{30}$	96,35	6,44	14,96
» de savon de colophane à base de potasse	84,89	7,68	11,05
» de saponine à $\frac{1}{100}$	non déterminée, mais extrêmement forte.	8,74	non déterminé, mais très-grand.
» d'albumine	Id.	11,42	Id.

On le voit à l'inspection de ces tableaux, les rapports de la viscosité superficielle à la tension sont tous plus grands à l'égard de la troisième catégorie, c'est-à-dire de celle qui donne des bulles et une mousse volumineuse, qu'à l'égard de la première; de plus, sauf pour un seul, l'excès est considérable.

En second lieu, parmi les liquides du premier tableau, celui pour lequel le rapport des deux éléments a la valeur la plus élevée est la solution de carbonate de soude; aussi, de ces cinq liquides, c'est celui qui fournit, par l'agitation dans un flacon, la mousse la plus apparente; on peut donc conjecturer que si la solution saturée de carbonate de soude est impropre à former des bulles, elle est moins éloignée d'en donner que les quatre autres liquides.

En troisième lieu, celui des liquides du second tableau qui présente le plus petit rapport est la solution de savon de colophane, et c'est aussi celui qui m'a fourni les bulles les moins grosses.

On remarquera sans doute le peu de différence entre les rapports 10,65 et 11,05 appartenant respectivement à la solution de carbonate de soude, qui ne se laisse pas gonfler en bulles, et à celle de savon de colophane, qui en a donné d'un certain diamètre. Mais ceci encore est une conséquence de notre théorie : en effet, d'après nos tableaux, la viscosité superficielle est moindre dans le second de ces liquides que dans le premier; or, comme je l'ai dit plus haut, le rapport pour lequel commence la possibilité du développement en bulles est d'autant plus grand que la viscosité superficielle est plus énergique. On comprend donc que si, pour le savon de colophane, le rapport 11,05 permet la formation de bulles de médiocre grosseur, ce même rapport, et à plus forte raison le rapport un peu moindre 10,65 du carbonate de soude, peut ne plus la permettre.

Enfin ma théorie me conduit à l'explication complète de la longue persistance des bulles de liquide glycérique, ainsi

que de la singulière propriété que présente la lame qui les constitue de ne s'amincir que jusqu'à un certain degré, pour reprendre ensuite une épaisseur croissante. Je cherche d'abord la valeur approchée de la viscosité superficielle du liquide dont il s'agit, et je la trouve égale à 80,25, d'où l'on voit qu'elle est notablement moindre que celle de l'eau ; la tension des lames est la même que pour la solution de savon, savoir 5,64; on a conséquemment, pour le rapport des deux éléments dans le liquide glycérique, le nombre 14,22. Eu égard au peu d'énergie relative de la viscosité superficielle, ce rapport est considérable, et bien plus que suffisant pour la génération des bulles; aussi le liquide glycérique en fournit-il de très-grosses.

Mais ce liquide absorbe l'humidité de l'air, et conséquemment, quand on en a gonflé une bulle, la lame se trouve soumise à deux influences opposées, savoir : celle de la pesanteur, qui tend à l'atténuer, et celle de l'absorption, qui tend à l'épaissir. La première l'emporte d'abord, et la lame s'amincit; mais la descente du liquide se ralentit par deux causes : en premier lieu, par la diminution de la masse, et, en second lieu, parce que l'absorption graduelle de l'humidité rend le liquide plus aqueux, et rapproche ainsi sa viscosité superficielle de celle de l'eau. Il en résulte que bientôt la descente du liquide devient assez lente pour que l'accroissement d'épaisseur dû à l'absorption prédomine. Quant à la tension, M. Dupré a trouvé que, dans une solution de savon, elle varie extrêmement peu avec la proportion d'eau, et il doit en être de même dans le liquide glycérique.

Ainsi, d'une part, à cause de l'absorption continue de la vapeur d'eau, la lame ne peut, dans aucune phase de son existence, arriver à être très-ténue, et, d'autre part, le rapport entre la viscosité superficielle et la tension demeure assez grand pour rendre les déchirements difficiles jusqu'à ce que la lame se soit assimilée une très-forte pro-

portion d'eau. Ces deux circonstances, on le voit, rendent pleinement raison de la longue persistance.

Je termine en montrant que, dans le facile développement en grandes lames et dans la persistance de celles-ci, le rôle de la cohésion est aussi secondaire que celui de la viscosité intérieure. En effet, d'un liquide à un autre, la cohésion varie, on le sait, dans le même sens que le coefficient de la somme des courbures dans l'expression de la pression capillaire, coefficient qui, d'après les recherches de M. Hagen et de M. Dupré, n'est autre chose que la tension; or, cette dernière étant beaucoup plus faible dans l'eau de savon que dans l'eau pure, il en est nécessairement de même de la cohésion, et cependant la solution de savon donne d'énormes bulles, tandis que l'eau n'en donne aucune.

SUR LES MACHINES MAGNÉTO-ÉLECTRIQUES;

PAR MM. J. JAMIN ET G. ROGER.

I.

Malgré l'emploi que l'on fait aujourd'hui des machines magnéto-électriques, on ne sait encore rien des lois qui les régissent. Cependant la quantité d'électricité qu'elles développent doit pouvoir être exprimée par une formule mathématique analogue à celle de Ohm. Cette formule, nous l'avons cherchée, et nous croyons avoir réussi à la découvrir par les expériences que nous allons décrire.

Avant nous, M. Le Roux a traité le même sujet. Il a procédé de deux manières. Au moyen d'un commutateur fixé sur l'axe de la machine, il a d'abord ramené à une direction constante les courants induits alternativement contraires et déterminé leur intensité moyenne par une boussole; en second lieu, et sans redresser les courants, il a

mesuré la quantité de chaleur qui se dégage dans le circuit extérieur. Voici les résultats généraux de ce travail :

1° En faisant tourner la machine avec une vitesse constante et en diminuant la résistance extérieure, le courant augmente, mais moins rapidement que ne le veut la formule des piles. La loi de Ohm n'est donc point généralement applicable; cependant elle est approximativement vérifiée quand la résistance extérieure est 40 ou 50 fois plus grande que celle de la machine elle-même. Cette observation est confirmée par nos propres mesures.

2° La machine absorbe peu de force quand le circuit est ouvert; vient-on à le fermer, elle en prend davantage, et l'on est étonné du surcroît de résistance qu'elle oppose. Cette assertion n'est exacte que si la résistance extérieure est grande; le contraire a lieu quand elle est très-petite.

3° M. Le Roux se réduisant au cas des grandes résistances, pour lesquelles la loi de Ohm est à peu près vérifiée, mesure la chaleur C gagnée, en une minute, dans la résistance extérieure x; il admet qu'on peut la représenter par la loi de Joule :

$$C = Kxi^2;$$

il suppose encore qu'une autre quantité de chaleur C′ doit se dégager dans le circuit intérieur, c'est-à-dire dans les bobines dont la résistance est r et qu'elle peut être exprimée par la même loi :

$$C' = Kri^2;$$

de sorte que la somme $C + C'$ est la totalité de la chaleur engendrée par la circulation électrique dans le conducteur total.

D'autre part, M. Le Roux mesure le travail dépensé à faire mouvoir la machine. Si le circuit est ouvert, ce travail est T′, et, suivant M. Le Roux, il est employé à vaincre les résistances passives. Si l'on introduit une résistance extérieure x, le travail augmente, devient T, et la différence

$T - T'$ sert à développer, dans le circuit total $r + x$, la somme de chaleur $C + C'$; ou si l'on veut, le travail $T - T'$ se transforme en un nombre de calories $C + C'$. Si donc on désigne par E l'équivalent mécanique de la chaleur, on doit avoir :

$$E = \frac{T - T'}{C + C'}.$$

M. Le Roux essaye ensuite de déterminer E par ce procédé; il trouve un nombre un peu trop grand, mais cependant assez rapproché de celui que des expériences précises ont fait admettre.

Nous ne croyons pas ce raisonnement exact. En effet, dans les phénomènes d'induction déterminés par le mouvement, la force motrice est dépensée non-seulement à vaincre les résistances passives et à développer des courants dans les bobines, mais encore à exercer une réaction sur les aimants fixes, réaction bien réelle puisqu'elle est utilisée dans la machine de Page, qui est variable avec la vitesse de rotation et avec la résistance du circuit induit, et qui nécessairement absorbe une portion variable de la force dépensée. Il n'est pas possible de la négliger, et par conséquent d'admettre la relation précédente.

Nos expériences prouveront de plus que la somme $C + C'$, ainsi qu'elle est calculée, peut dépasser la quantité de chaleur que la machine absorbe; que $T - T'$, négatif pour de petites résistances, augmente peu à peu jusqu'à devenir égal à zéro, puis positif, ce qui donnerait à l'équivalent mécanique des valeurs négatives, nulles et croissantes.

M. Le Roux a publié ensuite, en 1857, un second travail tout à fait théorique sur le même sujet. Il cherche à établir par le raisonnement que pendant la période d'établissement d'un courant, la résistance des fils qui le transmettent augmente, soit pour les bobines, soit pour une portion quelconque du circuit, que cette résistance n'est plus *statique*, mais *dynamique*; puis, faisant application de ces principes,

il donne des formules qui représentent, dit-il, les lois des chaleurs absorbées ou régénérées par les machines magnéto-électriques. Ces formules, qui d'ailleurs diffèrent de celles qu'il adoptait dans son premier Mémoire, ne sont point conformes à nos expériences, et nous les croyons contraires à la réalité.

II.

Nous n'avons jusqu'à présent étudié qu'une seule machine, celle qui est construite par la Compagnie *l'Alliance* sur le modèle de Nollet. L'axe porte six plateaux; chacun est composé de seize bobines formées par huit fils de cuivre enroulés dans des sens alternativement contraires et se suivant, en tension, de la première à la dernière bobine. La longueur de chaque fil est de 16 mètres, et son diamètre de 1 millimètre. La résistance de chaque plateau a été trouvée égale à seize tours de rhéostat, et un tour de notre rhéostat équivaut à $2^m,95$ d'un fil normal de cuivre. Quand la machine tourne, les bobines s'approchent ou s'éloignent à la fois de seize pôles d'aimants concentriques; il y a trente-deux courants par tour. Les six plateaux forment six électromoteurs indépendants; on peut les faire fonctionner séparément, ou les réunir de l'un au suivant, soit en *quantité*, soit en *tension*, ou enfin les combiner de toutes les manières possibles.

Il est utile d'établir une comparaison précise entre les piles et les machines magnéto-électriques. Toute pile à courant constant produit d'elle-même, sans qu'on puisse en rien modifier son allure, un courant dont l'intensité i est exprimée par la formule

$$i = \frac{A}{r + x},$$

A représentant la force électromotrice, r et x les résistances intérieure et extérieure. Cette intensité mesure la quantité d'électricité mise en circulation; elle est proportionnelle à

la quantité de zinc dissoute, et par conséquent à la quantité de chaleur développée dans l'électromoteur, pendant l'unité de temps, par cette action chimique.

Cette chaleur se transporte avec le courant dans tout le circuit ; elle se partage en deux parties, toutes deux proportionnelles au carré de l'intensité ou à i^2 : l'une C dans la résistance intérieure r, et proportionnelle à r ; l'autre C′ dans le circuit extérieur x, et proportionnelle à x. La première et la seconde s'expriment par les formules

$$C = \frac{rA^2}{(r+x)^2}, \quad C' = \frac{xA^2}{(r+x)^2},$$

leur somme étant $\frac{A^2}{r+x}$ ou Ai.

En résumé, et à la réserve de quelques particularités aujourd'hui à l'étude, et que présentent les liquides, il y a dans la pile trois choses qui sont proportionnelles : l'action chimique, la chaleur qu'elle développe et le courant qu'elle engendre. Quand on connaîtra une de ces trois choses, on connaîtra les deux autres.

On peut faire abstraction du courant, considérer la pile comme un appareil calorifique, et dire : « La pile emprunte à l'action chimique une quantité déterminée de chaleur ; une portion de celle-ci disparaît de l'électromoteur ; mais elle se régénère dans le circuit extérieur proportionnellement à la résistance de ce circuit et en raison inverse du carré du circuit total. »

Une machine magnéto-électrique offre avec la pile des analogies frappantes et des dissemblances graves. Ne parlons pas des interruptions, dont on peut faire abstraction en considérant les résultats moyens, ni des inversions du courant, qui n'ont pas d'influence sur la quantité de chaleur produite. Comme la pile, cette machine emprunte une somme donnée de force ou, ce qui est la même chose, une somme donnée de calories qu'elle régénère de toute néces-

sité et en entier, dans ses frottements, dans ses réactions, dans toutes les parties du circuit. Si elle emprunte cette chaleur non à la dissolution du zinc mais à un moteur, non sous forme d'action chimique mais sous forme de force, cela ne constitue pas une différence essentielle. Ce qui en fait un appareil à part, c'est que l'observateur peut à volonté varier et régler la dépense de force en changeant la vitesse du mouvement, par conséquent régler la chaleur régénérée dans le circuit. La machine magnéto-électrique ressemble à une pile dont on pourrait changer à volonté la force électromotrice.

Dès lors il est nécessaire de définir les conditions où on va l'observer. 1° On pourrait lui donner pendant chaque minute une quantité constante de force, mesurer le nombre de tours qu'elle ferait et la chaleur qu'elle reproduirait dans la résistance extérieure x. 2° On pourrait lui donner une quantité de calories décroissant suivant la loi de Ohm, $\frac{A}{r+x}$, ce qui la rendrait identique à une pile qui dissout une quantité de zinc variant de la même manière. 3° On peut aussi se placer dans une condition tout aussi bien définie et plus facile à réaliser en maintenant constante la vitesse de rotation. Il n'y a aucune raison théorique pour traiter un de ces problèmes plutôt que les autres; mais il est évident qu'il suffira d'en avoir résolu un pour les connaître tous. Nous avons choisi le dernier, c'est-à-dire que nous avons maintenu la vitesse constante dans chaque série d'expériences.

La machine était animée par un moteur à gaz du système Hugon, dont la régularité est parfaite et dont nous ne pouvons trop nous louer. Un frein établi à demeure sur l'axe de ce moteur, que l'on pouvait serrer à volonté, et qui était retenu à son extrémité par un dynamomètre gradué, permettait à chaque instant de mesurer la force disponible, de l'augmenter ou de la diminuer en desserrant ou serrant le

frein. Pour réaliser cette constance du mouvement, on donnait au moteur une première fois la vitesse qu'il devait conserver pendant toute la série d'expériences, et qui était de 56 tours; on réglait un métronome de façon que ses battements fussent d'accord avec les va-et-vient du piston. Toutes les fois qu'on changeait la résistance du circuit et que la vitesse se ralentissait ou s'accélérait, on déchargeait ou on chargeait le frein de façon que le moteur demeurât d'accord avec le métronome. La machine faisait dans tous les cas le même nombre de tours, qu'un compteur, fixé sur l'axe, permettait de mesurer, et qui était de 420 environ par minute.

En opérant ainsi, voici ce que l'on à observé à cette vitesse moyenne de 420 tours. Quand on réunit directement les deux rhéophores sans introduire aucune résistance extérieure, la machine dépense la moindre quantité de force possible. En intercalant des résistances x progressivement croissantes, la vitesse tend à diminuer peu à peu; il faut desserrer le frein pour la maintenir invariable, c'est-à-dire dépenser un travail croissant. Quand la résistance a atteint une certaine valeur, ce travail est maximum; il décroît ensuite peu à peu, jusqu'à une limite fixe qu'il atteint pour une résistance infinie, c'est-à-dire quand le circuit est ouvert: mais, dans ce cas, la dépense est plus grande que pour le circuit fermé.

En général, le moteur cède à la machine une quantité de travail T ou un nombre de calories $\frac{T}{E}$, en désignant par E l'équivalent mécanique de la chaleur. Ces calories absorbées se retrouvent sous différentes formes. Une grande partie M est employée à vaincre les frottements des axes, la résistance de l'air, les trépidations des appuis. Une deuxième fraction B échauffe les bobines, puisque ces bobines sont traversées par le courant, et détermine des réactions dans les aimants fixes; enfin il en est une dernière K qui représente la chaleur dégagée dans la résistance extérieure x;

de sorte que l'on a

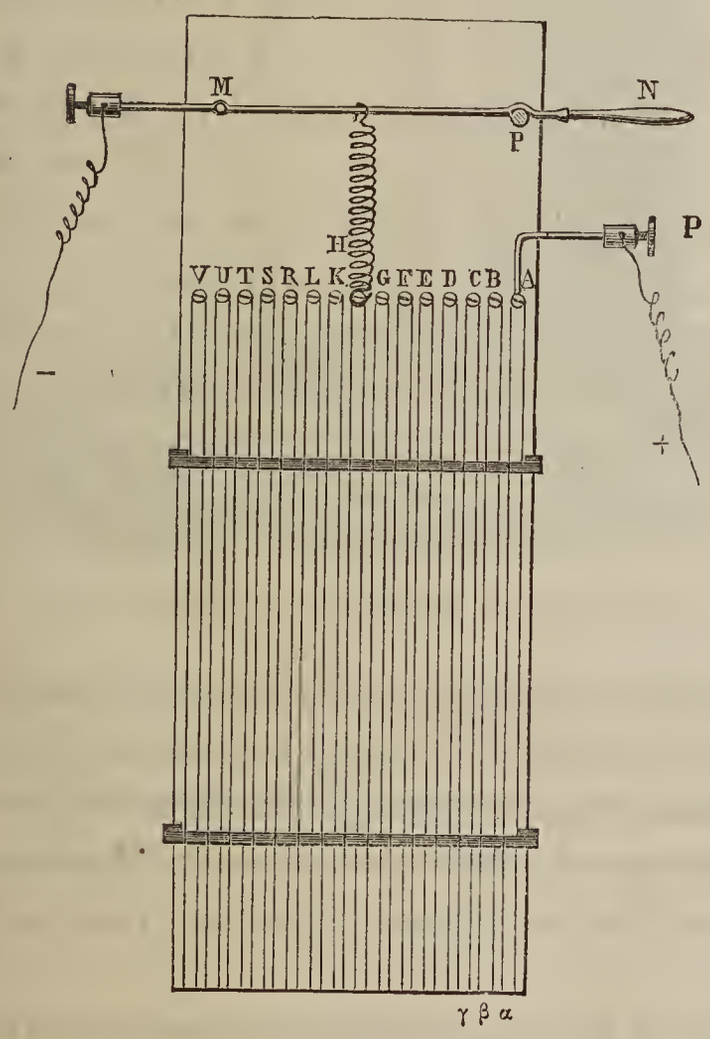
$$\frac{T}{E} = M + B + K.$$

De ces diverses quantités, il n'y en a que deux qui soient accessibles à l'observation directe; ce sont: 1° le travail dépensé T, 2° la chaleur K. Notre tâche va se borner à les évaluer.

III.

Toutes les expériences ont été conduites invariablement comme il suit. Le circuit étant fermé sur lui-même sans résistance extérieure, on donnait au moteur, et par conséquent à la machine magnéto-électrique, une vitesse con-

Fig. 1.



tante. Soit n le nombre de tours que cette machine accomplit par minute et T_1 le travail qu'elle absorbe. On introduisait ensuite la résistance x, ce qui retardait la vitesse;

soit P le poids qu'il fallait enlever au frein de longueur l pour que cette vitesse restât la même, le travail dépensé devenait T, $2\pi P l n$ représentait l'augmentation de ce travail, $\frac{2\pi P l n}{430}$ l'augmentation de chaleur consommée par la machine en une minute ou $\frac{T - T_1}{E}$.

On évaluait en même temps la chaleur dégagée dans la résistance x. A cet effet, on avait disposé une échelle de résistance faisant fonction de rhéostat (*fig.* 1). Sur la face antérieure d'une plaque de caoutchouc durci, on avait fixé une ligne de vis A, B, C, D,..., à 25 centimètres de la base α, β, γ,.... Il y en avait une rangée pareille A′, B′, C′,..., sur la face opposée. Un fil de laiton partait de A, se repliait en α, atteignait A′, revenait par β en B, et ainsi de suite. Le courant entrait en A par une tige de cuivre P, il sortait par une autre tige MN, au moyen d'un ressort H qui réunissait MN à l'une des vis A, B,.... De cette façon, les résistances étaient exprimées par 1, 2,..., n mètres du fil. Nous avons employé trois appareils différents dans lesquels chaque mètre de fil valait en tours de rhéostat :

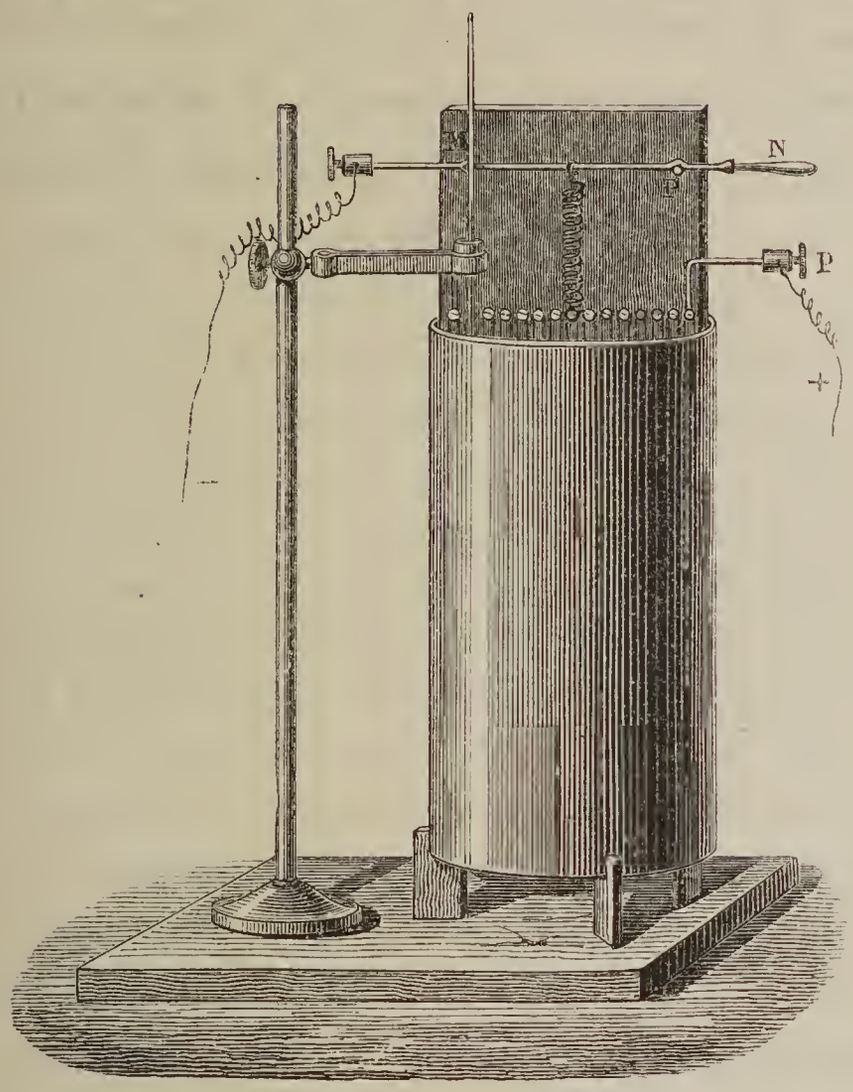
Pour le premier...	1,88;
» le second....	5,80;
» le troisième..	38,25.

On plongeait ces appareils dans un calorimètre en laiton au milieu d'une masse d'eau de poids connu (*fig.* 2). Quand les courants circulaient dans le fil, ils échauffaient l'eau, et l'on mesurait par les procédés, et avec les précautions ordinaires, la chaleur dégagée pendant une minute, c'est-à-dire C.

De temps en temps, après avoir marché à circuit fermé, sans résistance extérieure, on débrayait la machine magnéto-électrique; on continuait de faire tourner le moteur avec son frein, en lui donnant la même vitesse qu'avec la

machine, et on évaluait l'augmentation de travail T_1 de ce frein : c'était le travail que la machine absorbait pour marcher à circuit fermé avec cette vitesse.

Fig. 2.



IV. Lois des chaleurs régénérées.

Si, au lieu de la machine magnéto-électrique, il s'agissait d'une pile de force électromotrice A et de résistance intérieure r, elle donnerait, à travers un circuit $r + x$, une intensité égale à i satisfaisant à la formule de Ohm :

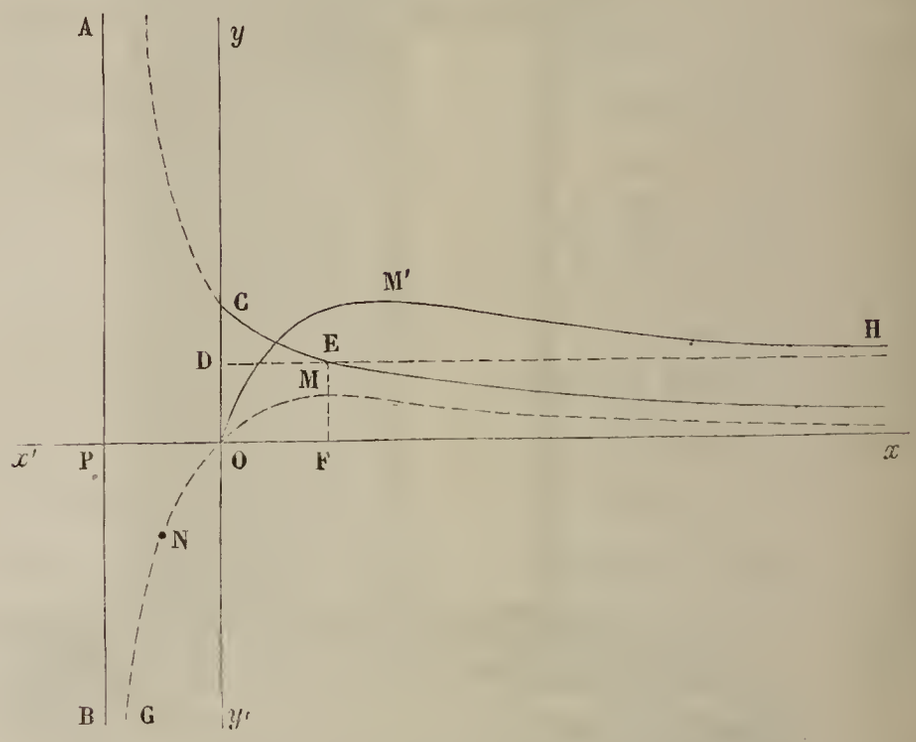
$$(1) \qquad i = \frac{A}{r + x},$$

et la quantité de chaleur régénérée dans le circuit extérieur x serait donnée par la loi de Joule :

$$(2) \qquad C = xi^2 = \frac{A^2 x}{(r + x)^2}.$$

Rien ne serait changé à cette loi si le courant de la pile changeait de sens alternativement à des intervalles quelconques, et même s'il éprouvait des interruptions, pourvu qu'elles fussent de courte durée; seulement A et i prendraient des valeurs moyennes. Les valeurs de C seraient représentées par les ordonnées de la branche de courbe OMx (*fig.* 3). Cette branche passe par l'origine O, elle

Fig. 3.



s'élève ensuite quand x augmente et atteint un maximum M qu'on trouve en différentiant la valeur de C :

$$\frac{(r+x)^2 - 2x(r+x)}{(r+x)^4} = 0;$$

$$x = r.$$

Ce maximum se trouve donc quand $x = r$, c'est-à-dire quand les résistances intérieure et extérieure sont égales; il a pour valeur :

$$C = \frac{A^2 r}{4r^2} = \frac{A^2}{4r}.$$

Au delà, C décroît jusqu'à zéro quand x passe à l'infini, et la courbe a pour asymptote l'axe des x. Telle est la

loi connue pour les piles, loi qui a été découverte par Joule. Il était naturel de chercher si elle s'applique à la machine magnéto électrique.

Pour cela nous avons d'abord réuni les 6 plateaux en quantité. La résistance totale r de cet électromoteur unique est 6 fois plus petite que celle d'un plateau, ou a $\frac{16}{6} = 2,6$. Nous avons mesuré les valeurs de C pour des résistances x croissantes, puis nous avons essayé de les lier entre elles par la formule (2), en donnant à A une valeur convenable; mais cela nous a été impossible. Cependant, en construisant graphiquement les observations, nous avons reconnu que les calories régénérées qui sont nulles pour $x = 0$ croissent jusqu'à un maximum pour redevenir nulles quand $x = \infty$, et que la courbe ainsi construite a la plus grande analogie de forme avec OMx, celle de la formule (2). La seule différence est que le maximum est reculé et qu'il correspond à une valeur de x que nous continuerons d'appeler r, et qui est égale à 18,33 ou à 8 fois environ la résistance mesurée de la machine. Nous avons alors calculé les valeurs de C données par la formule (2) en y remplaçant A^2 par 813,2 et r par 18,33, et nous les avons trouvées absolument d'accord avec celles de l'expérience, comme on le verra par la sixième colonne du tableau suivant :

Chaleurs régénérées. — Plateaux en quantité.

RÉSISTANCES x.	2 PLATEAUX.		3 PLATEAUX.		4 PLATEAUX.		5 PLATEAUX.		6 PLATEAUX.	
	Observé	Calculé	Observé	Calculé	Observé	Calculé	Observé	Calculé	Observé	Calcul
3,76	0,63	0,85	1,50	1,87	2,49	3,13	3,70	4,60	5,90	6,28
7,52	1,27	1,56	2,72	3,14	4,75	4,98	6,20	7,01	8,35	8,36
11,28	1,83	2,08	3,40	4,00	5,73	6,09	8,21	8,28	10,02	10,48
15,04	2,30	2,48	4,55	4,58	6,65	6,77	9,05	8,91	10,85	11,00
18,80	2,67	2,82	4,91	4,99	7,15	7,14	9,85	9,20	11,20	11,10
22,56	2,86	3,05	5,18	5,24	7,45	7,32	9,57	9,24	10,71	10,99
26,30	3,00	3,23	5,52	5,40	7,22	7,39	9,70	9,16	11,00	10,7
30,08	3,26	3,37	5,62	5,50	7,35	7,37	9,30	9,02	10,51	10,4
31,96	3,30	3,44	5,81	5,53	7,43	7,35	9,32	8,98	9,98	10,2
46 40	3,69	3,67	5,66	5,47	7,00	6,91	8,20	8,02	9,05	9,0
58,00	3,72	3,69	5,46	5,27	6,30	6,45	7,40	7,37	8,20	8,1
69,06	3,81	3,65	5,33	5,02	5,90	6,00	6,76	6,74	6,82	7,3
81,02	3,83	3,56	4,56	4,75	5,50	5,59	5,96	6.21	6,35	6,6
92,00	"	"	4,49	4,50	5,09	5,21	5,60	5,81	5,60	6,1
98,80	3,70	3,41	4,49	4,42	4,89	5,09	5,34	5,57	5,19	5,9

Ainsi, lorsque les 6 plateaux forment 6 électromoteurs réunis en quantité, la loi des chaleurs régénérées dans le circuit est la même que dans une pile qui aurait une force électromotrice $A = \sqrt{813,2}$ et une résistance $r = 18,33$, environ 8 fois plus grande que la résistance mesurée 2,6. Il faut maintenant rechercher si cette analogie se poursuit quand on groupe de diverses manières les 6 plateaux de la machine.

Commençons par les réunir en quantité.

Si chacun d'eux était une pile de force A et de résistance r et qu'on les réunît pôle à pôle en nombre égal à $1, 2, 3, \ldots, 6, \ldots, n$, ils formeraient une pile unique de force électromotrice A et de résistance $r, \frac{r}{2}, \frac{r}{3}, \ldots, \frac{r}{6}, \ldots, \frac{r}{n}$; les intensités et les chaleurs régénérées seraient,

en général,

$$i = \frac{A}{\frac{r}{n} + x}, \quad C = \frac{A^2 x}{\left(\frac{r}{n} + x\right)^2}.$$

Les expériences ont été faites en réunissant en quantité 2, 3, 4, 5, 6 plateaux, et la formule a continué de représenter exactement l'expérience, comme on le verra en examinant chaque colonne du tableau précédent. A^2 est toujours égal à 813,2, r à 110 tours de rhéostat, et n est le nombre des plateaux groupés. Dans le cas particulier où $n = 6$, $\frac{r}{6}$ devient égal à $\frac{110}{6}$ ou 18,33, comme on l'a vu précédemment.

Pour ne garder et ne laisser aucun doute sur la généralité de la loi que nous venons de découvrir, nous avons répété les mêmes expériences en groupant nos plateaux de toutes les manières possibles.

En général, supposons que l'on ait n groupes identiques, formés chacun par n' plateaux *mis en tension* et que tous ces groupes soient réunis entre eux en quantité, chacun d'eux aura une force électromotrice $n'A$ et une résistance $n'r$, leur ensemble une force $n'A$ et une résistance $\frac{n'r}{n}$. Les formules des intensités et des chaleurs seront :

$$(\alpha) \qquad i = \frac{n'A}{\frac{n'r}{n} + x} = \frac{n n' A}{n' r + n x},$$

$$(\beta) \qquad C = \frac{n'^2 A^2 x}{\left(\frac{n'r}{n} + x\right)^2} = \frac{n^2 n'^2 A^2 x}{(n'r + nx)^2}.$$

Nous avons spécialement étudié 1, 2 ou 3 groupes de 2 plateaux, puis deux groupes de 3, puis enfin un seul assemblage de 6 plateaux en tension. Les chaleurs mesurées expérimentalement et calculées par ces formules sont mises

en regard dans les tableaux suivants, où l'accord se maintient avec une constance qui ne laisse aucun doute :

Chaleurs régénérées. — Plateaux groupés par couples de deux.

RÉSISTANCES x.	1 COUPLE.		2 COUPLES.		3 COUPLES.	
	Observé.	Calculé.	Observé.	Calculé.	Observé.	Calculé.
29,0	1,30	1,49	4,83	4,88	7,98	9,01
34,8	1,45	1,74	5,17	5,37	8,11	9,66
46,4	1,85	2,12	6,12	6,15	10,06	10,51
58,0	2,25	2,44	6,80	6,67	10,52	10,93
62,3	2,28	2,52	7,10	6,83	9,98	10,99
69,6	2,50	2,70	7,20	6,99	11,057	11,10
81,2	2,80	2,91	7,50	7,22	11,37	11,00
92,0	2,92	3,06	7,97	7,32	10,99	10,93
98,6	3,15	3,16	7,75	7,35	10,41	10,83
144,0	3,35	3,51	7,43	7,25	9,80	9,99
155,3	3,72	3,57	7,08	7,19	9,55	9,66
173,7	3,98	3,64	7,05	6,99	9,22	9,24
209,0	3,55	3,68	6,62	6,96	8,50	8,52
239,0	3,86	3,69	6,27	6,37	7,90	7,97
303,5	3,63	3,60	6,30	5,76	7,19	6,96
452,0	3,38	3,25	4,59	4,65	5,26	5,33
612,0	2,86	2,86	3,87	3,81	4,25	4,23

2 *groupes de* 3 *plateaux chaque.*

Résistances x.	Calories régénérées. Observées.	Calculées.
29,0	4,60	5,64
58,0	7,27	8,05
92,8	9,12	9,51
144,0	11,05	10,98
155,5	11,75	11,05
173,7	10,93	11,08
209,0	10,70	10,90
239,0	10,35	10,88
303,5	8,93	9,51
452,0	7,40	8,63
612,0	7,02	7,32

6 *plateaux en tension.*

Résistance x.	Calories régénérées. Observées.	Calculées.
612	11,32	11,08

Voici encore un autre genre de vérification très-concluant :

La formule (β) indique que les maxima des valeurs de C doivent se trouver pour $x = \frac{n'r}{n}$, et que leur valeur doit être exprimée par

$$C = \frac{n^2 n'^2 A^2 \frac{n'r}{n}}{4 n'^2 r^2} = \frac{nn' A^2}{4r}.$$

nn' est le nombre des plateaux employés. Ainsi, de quelque manière qu'ils soient groupés, ces plateaux doivent donner toujours une quantité maximum de chaleur proportionnelle à leur nombre. Par conséquent, ce maximum sera toujours le même si l'on emploie les six plateaux disposés comme on le voudra. Ce qui change, c'est la résistance x pour laquelle on atteint ce maximum ; elle est proportionnelle à n', au nombre de plateaux qui se suivent dans chaque groupe et en raison inverse du nombre n de groupes réunis en quantité. En employant toutes les bobines, ce maximum se place à une résistance 110 pour tous les plateaux en tension ; elle se réduit à $\frac{110}{6} = 18,33$ quand ils sont tous en quantité. Or, en construisant les courbes des valeurs de C, il a été facile de trouver les valeurs expérimentales des maxima et les abscisses x qui leur correspondent. Le tableau suivant établit la concordance du calcul et de l'observation :

Valeurs C *des maxima et résistances* x *correspondantes pour* n' *groupes de* n *plateaux en tension.*

n	n'	x	OBSERVÉ.	CALCULÉ.	C	OBSERVÉ.	CALCULÉ.
1	6	$\frac{r}{6}$	18,8	18,3	$\frac{6A^2}{4r}$	11,20	11,10
1	5	$\frac{r}{5}$	22,0	22,0	$\frac{5A^2}{4r}$	9,65	9,25
1	4	$\frac{r}{4}$	27,8	27,5	$\frac{4A^2}{4r}$	7,15	7,40
1	3	$\frac{r}{3}$	38,0	36,6	$\frac{3A^2}{4r}$	5,20	5,55
1	2	$\frac{r}{2}$	58,0	55,0	$\frac{2A^2}{4r}$	3,80	3,70
1	1	r	"	110,0	$\frac{A^2}{4r}$	"	1,85
2	3	$\frac{2r}{3}$	74,0	73,2	$\frac{6A^2}{4r}$	11,15	11,10
2	2	$\frac{2r}{2}$	106,0	110,0	$\frac{4A^2}{4r}$	7,80	7,40
2	1	$2r$	230,0	220,0	$\frac{2A^2}{4r}$	3,70	3,70
3	2	$\frac{3r}{2}$	166,0	165,0	$\frac{6A^2}{4r}$	11,20	11,10

Pour identifier complétement la machine aux piles, il ne reste plus qu'un pas à faire, à exprimer la chaleur en fonction non des plateaux, mais de leurs éléments, c'est-à-dire des bobines. Or, d'après ce qui vient d'être démontré, on peut admettre que A et r sont tous deux proportionnels au nombre m de bobines qui composent chaque plateau, et poser

$$A = ma, \quad r = m\rho,$$

et alors

$$C = \frac{(mnn'a)^2 x}{(mn'\rho + nx)^2};$$

mn' est le nombre des bobines mises en tension dans chaque groupe partiel; on peut donc le représenter par p et écrire définitivement

$$C = \frac{n^2 p^2 a^2 x}{(p\rho + nx)^2}.$$

Ces résultats peuvent se résumer comme il suit.

I. Quand des bobines en nombre quelconque passent aux mêmes moments et à des intervalles très-rapprochés devant le même nombre d'aimants, et que leurs extrémités sont jointes par un circuit extérieur x, le courant régénère dans ce circuit une quantité de chaleur C exprimée par la loi de Joule.

II. a et ρ sont deux constantes que l'expérience détermine. Par analogie avec la pile, nous dirons que a est la force électromotrice *moyenne* pendant toute la durée de l'action, abstraction faite des inversions, des interruptions et des variations que la force électromotrice réelle doit éprouver à chaque instant. Quant à ρ, elle ne représente pas la résistance de chaque bobine telle qu'elle se mesure par les procédés ordinaires et telle qu'elle entre dans les formules de Ohm. C'est un coefficient spécial, huit fois plus grand environ dans les cas de nos expériences, mais variable avec toutes les circonstances de l'induction.

III. Mais il est essentiel de remarquer que a n'est pas la force électromotrice de chacun des courants d'induction partiels : ceux-ci ont des intensités qui croissent et décroissent depuis leur commencement jusqu'à leur fin, et des forces électromotrices variables avec le temps. ρ ne représente pas davantage la résistance des bobines. Nous ne croyons pas que cette résistance soit augmentée. La formule qui représente C n'a point de sens théorique; c'est la valeur d'une intégrale définie qui exprime la somme des chaleurs dégagées pendant chaque instant; elle l'exprime au moyen de deux constantes a et ρ, qui sont deux fonctions inconnues des forces électromotrices vraies et de la résistance vraie des bobines. Mais la formule n'en exprime pas moins ce fait important, que la quantité de chaleur donnée par la machine est égale à celle que donnerait une pile dont chaque élément aurait une force électromotrice constante a et une résistance réelle ρ.

IV. La relation qui existe entre le nombre de calories régénérées dans le circuit et les quantités d'électricité qui circulent ne dépend que de la nature de l'électricité et de la chaleur; elle ne peut varier avec l'espèce d'instrument qui les produit toutes deux. Or, puisque le nombre de calories est exprimé par une formule unique applicable à la fois aux piles et aux machines magnéto-électriques, il faut qu'il en soit de même pour la quantité d'électricité ou pour l'intensité moyenne i, et qu'on ait

$$i = \frac{npa}{(p\rho + nx)}.$$

La loi de Ohm s'applique donc aussi aux machines.

V. — Évaluation de la puissance de la machine.

En donnant à notre machine une vitesse de 420 tours, nous avons déterminé la valeur de A et de r dans chaque combinaison particulière des plateaux. Nous en avons déduit

$$a = 1,78, \quad \rho = 6,83.$$

Pour savoir ce que signifient ces nombres, il faut les comparer à ceux qu'on obtiendrait pour un élément de pile connu mesuré de la même manière. Pour cela nous avons étudié une pile de 20 éléments de Bunsen, comme nous avions étudié la machine, c'est-à-dire que nous avons fait passer le courant dans nos résistances graduées au milieu de calorimètres, et que nous avons mesuré les quantités de chaleur C. Nous avons construit la courbe de ces valeurs de C, courbe tout à fait semblable à celles de la machine. Le maximum avait lieu pour une résistance extérieure égale à 20 tours de rhéostat. La résistance intérieure est donc égale a 20, et celle de chaque élément ou ρ' a 1,00. ρ' étant connu, on a calculé la force électromotrice a'.

Voici la Table de ces résultats :

Expériences avec 20 éléments de Bunsen. — Calories régénérées.

Résistances.	Calories observées.	Force de chaque élément.
9,40	2,44	0,75
15,04	2,68	0,74
22,56	2,74	0,74
28,20	2,75	0,75
31,36	2,66	0,75
46,40	2,41	0,75
58,00	2,16	0,76
81,20	1,86	0,77

En résumé :

Pour une bobine..... $a = 1,78$, $\rho = 6,87$

Pour un Bunsen..... $a' = 0,753$, $\rho' = 1,00$

Rapport..... $\frac{a}{a'} = 2,37$, $\frac{\rho}{\rho'} = 6,87$

Avec ses 96 bobines en tension, notre machine équivaut, comme force, à 225, et, comme résistance, à 655 éléments de Bunsen. Mise en quantité, elle ne vaut plus que 38 éléments en force, et 18 en résistance. Avec d'autres groupements on a les résultats suivants :

	Valeur de la machine en éléments de Bunsen.	
	Force électromotrice.	Résistance.
En tension.....	226	655
Deux groupes de trois.....	113	163,6
Trois groupes de deux.....	75	72,3
En quantité.....	37,9	18

Dans tous les cas, on pourra aisément calculer l'effet de la machine et régler sa disposition pour obtenir, dans une portion donnée du circuit, le maximum d'effet calorifique.

Bien qu'elle dépasse toutes les prévisions, cette appréciation est cependant trop faible encore, a représente une force électromotrice moyenne, qu'on suppose agir d'une manière continue pendant toute la durée de l'expérience. En réalité, les choses ne se passent pas ainsi. Les courants, étant de sens alternativement contraire, sont nuls au moment des inversions et pendant une durée finie, après quoi ils croissent, atteignent un maximum et diminuent pour changer ensuite de sens. Il y a donc pendant un certain temps, à la vérité très-court, mais appréciable, une force électromotrice au moins double de la valeur moyenne qui vient d'être calculée, c'est-à-dire 4,74 environ, quintuple de celle du couple Bunsen.

On doit croire qu'il en est de même de ρ, c'est-à-dire qu'elle ne représente qu'une valeur moyenne et qu'elle est bien plus considérable au moment où la force électomotrice prend elle-même sa plus grande valeur. On peut donc admettre qu'à certains moments qui se reproduisent seize fois par tour, la machine équivaut à une pile énorme en force électromotrice, énorme aussi en résistance.

Dès lors, toutes les propriétés des machines à induction s'expliquent. Une grande force électromotrice, unie à une grande résistance, détermine une grande tension, c'est-à-dire des commotions dans les muscles, des étincelles dans l'air, des lueurs dans le vide, etc.

Les lois que nous avons découvertes ne doivent pas être considérées comme particulières à la machine qui nous a servi. Nous les considérons comme étant générales, s'appliquant à tous les électromoteurs fondés sur le même principe, c'est-à-dire comme étant les lois générales de l'induction.

VI. — Des lois de la chaleur absorbée.

En même temps que l'on mesurait la chaleur régénérée dans le conducteur extérieur, on déterminait, comme nous

l'avons déjà dit, celle que la machine recevait du moteur. On commençait par charger le frein de manière à donner à ce moteur la vitesse normale de 56 tours; puis, à un moment donné, on embrayait la machine, dont on fermait le circuit sur elle-même, sans aucune résistance extérieure; on déchargeait en même temps le frein d'un poids p, de manière à conserver au système la même vitesse; $2\pi p.l.56$ exprimait le nombre de kilogrammètres dépensés par minute, et, en le divisant par 430, on avait $M + B$ ou la quantité de chaleur absorbée par la machine, le courant étant fermé. La partie M de cette chaleur qui se dépense dans les frottements des axes, dans l'agitation imprimée à l'air, en général dans les résistances passives, ne pourrait être évaluée que si l'on enlevait les aimants et qu'on les remplaçât par des masses non magnétiques de même forme. Elle n'a pas été mesurée; mais on sait qu'elle est constante. Le reste B de la chaleur absorbée est employé à déterminer des courants dans les bobines qui s'échauffent. Cette deuxième partie ne peut être appréciée plus que la première; mais l'expérience va nous prouver que la somme $M + B$ est indépendante des dispositions qu'on donne aux fils des plateaux, et par conséquent que la chaleur dégagée dans la machine est constante quand le circuit reste fermé sur lui-même.

Nous avons, en effet, réuni les plateaux successifs par leurs extrémités de nom contraire, de manière à détruire tous les courants; ensuite, nous les avons assemblés *en quantité*, puis en *tension*, et enfin en groupes divers, en ayant soin de fermer toujours les circuits sans résistance extérieure. Dans tous ces cas, la chaleur absorbée $M + B$ a été sensiblement la même, comme on le verra par le tableau suivant. Il ne faut pas chercher dans ces nouvelles expériences une précision aussi grande que dans les précédentes. On sait combien est difficile la mesure du travail des machines, et qu'il suffit de graisser plus ou moins les axes pour obtenir des effets sensiblement inégaux. Nous livrons

nos expériences telles qu'elles ont pu être faites, sans même en effacer les nombres évidemment erronés.

Calories absorbées par la machine faisant 420 tours, lorsque le circuit est fermé dans diverses conditions.

	Frein.	Calories M + B.
Les plateaux opposés en sens inverse, de l'un au suivant, pas de courant.....	3,28	6,22
Deux plateaux en tension, les autres opposés.	3,31	6,37
Deux groupes de 2 plateaux en tension, les deux autres opposés.....	3,86	7,33
Trois groupes de 2 plateaux en tension.....	3,37	6,98
Deux groupes de 3 plateaux.....	4,18	7,95
Les 6 plateaux en quantité.....	3,55	6,76
Les 6 plateaux en tension.....	3,30	6,28
Moyenne.....		6,84

A l'avenir, nous ferons abstraction de cette quantité de chaleur $M + B = 6,84$, qui se retrouve soit dans les bobines, soit dans les résistances passives quand le circuit est fermé sur lui-même; nous mesurerons seulement la chaleur K, qu'il faut y ajouter quand on introduit une résistance extérieure x.

Supposons d'abord que celle-ci soit infinie, c'est-à-dire qu'après avoir tenu les circuits fermés, on les ouvre, soit pour un, soit pour plusieurs plateaux. Aussitôt la machine retarde; il faut, pour lui conserver la même vitesse, décharger le frein d'un poids p' et dépenser un excès de chaleur. L'expérience prouve que cette chaleur est variable et proportionnelle au nombre nn' des plateaux dont on a ouvert le circuit, quel que soit d'ailleurs leur mode de combinaison, soit qu'on les tienne séparés, soit qu'on les réunisse en tension ou en quantité, soit enfin qu'on les groupe comme on voudra. Cette chaleur, c'est-à-dire la valeur que prend K pour $x = \infty$, peut donc être représentée par $nn'\alpha$. Les mesures ont donné pour α une valeur moyenne

approximativement égale à 0,62, comme on le verra par le tableau suivant :

Différence des calories dépensées quand le circuit est ouvert ou fermé.

	Frein.	Calories $nn'\alpha$.	Quotient α de K par le nombre nn' de plateaux en fonction.
6 plateaux en quantité.....	1,75	3,33	0,55
5 » »	1,35	2,57	0,52
4 » »	1,16	2,32	0,58
3 » »	1,22	2,32	0,77
2 » »	0,56	1,06	0,53
2 » en tension.....	0,73	1,39	0,69
2 couples de 2 plateaux....	1,47	2,79	0,69
3 » »	2,14	4,07	0,69
2 groupes de 3 plateaux....	1,70	3,57	0,58
6 plateaux en tension.....	1,88	3,58	0,59
Moyenne.....			0,619

Entre les deux cas extrêmes, quand la résistance x croît de zéro à l'infini, on se rappelle que la chaleur C régénérée dans la résistance x augmente d'abord jusqu'à un maximum M pour diminuer ensuite jusqu'à zéro quand $x = \infty$, et qu'elle est représentée par la courbe OMx (*fig.* 3). En construisant la courbe OM′H des chaleurs K absorbées au moteur par l'introduction de la résistance x, on trouve qu'elle est plus élevée que OMx; mais elle suit sensiblement celle-ci et partage sa forme. Elle a un maximum M′ un peu plus éloigné et plus élevé que M; la différence des ordonnées est très-petite, mais croissante, et finalement OM′H a pour asymptote la droite EH, $y = nn'\alpha$.

Ces faits se démontrent avec la plus grande évidence. En effet, quand on introduit une résistance croissante dans le circuit, la machine ralentit de plus en plus sa marche et régénère de plus en plus de chaleur : en M, est le maximum de chaleur régénérée, en M′ le maximum de chaleur

dépensée ; après M′, la machine reprend une vitesse croissante, dépense de moins en moins de force, et on trouve dans le circuit une quantité de chaleur décroissante.

Nous avons cherché à représenter empiriquement la courbe des chaleurs absorbées. On peut y réussir de plusieurs manières : d'abord, en transportant la courbe OMx parallèlement à elle-même, et plaçant à l'origine O le point N, dont l'ordonnée est égale à $-nn'\alpha$. On obtient ainsi la courbe OM′H, qui représente la chaleur absorbée, par un simple changement des coordonnées de la courbe qui exprimait les chaleurs régénérées. C'est cette solution que nous avons indiquée dans la communication faite à l'Académie des Sciences le 1er juin 1868. Nous avons, depuis cette époque, trouvé une autre formule empirique plus simple. On remarque d'abord que la différence entre les deux courbes est proportionnelle au nombre nn' de plateaux en fonction, et qu'elle croît progressivement depuis zéro jusqu'à $nn'\alpha$. On peut l'exprimer par

$$K - C = \frac{nn'\alpha x^2}{\left(\frac{n'r}{n} + x\right)^2}.$$

La chaleur C régénérée dans la résistance x est

$$C = \frac{n'^2 A^2 x}{\left(\frac{n'r}{n} + x\right)^2},$$

et celle qui est nécessaire pour produire C, c'est-à-dire la chaleur K absorbée par la machine sera

$$K = \frac{n'x(n'A^2 + n\alpha x)}{\left(\frac{n'r}{n} + x\right)^2} = C\left(1 + \frac{n\alpha x}{n'A^2}\right).$$

Voici les comparaisons entre le calcul et l'observation pour diverses combinaisons de plateaux :

Calories absorbées K. — *Plateaux en quantité.*

ÉSIS-NCES.	2 PLATEAUX.		3 PLATEAUX.		4 PLATEAUX.		5 PLATEAUX.		6 PLATEAUX.	
	Observé	Calculé	Observé	Calculé	Observé	Calculé	Observé	Calculé	Observé	Calculé
,52	1,40	1,57	4,40	3,15	4,50	4,99	6,60	7,02	8,91	8,38
,28	2,01	2,09	4,45	4,02	5,71	6,11	8,49	8,31	10,28	10,52
,04	3,43	2,50	4,80	4,61	7,14	6,81	8,43	8,96	10,42	11,06
,80	2,91	2,85	5,24	5,03	7,62	7,20	10,66	9,27	11,40	11,19
,56	3,10	3,09	5,80	5,30	7,16	7,40	9,02	9,34	1,60	11,11
,30	3,35	3,28	5,50	5,48	7,41	7,49	9,14	9,29	11,42	10,87
,08	8,45	3,43	6,02	5,59	8,00	7,50	9,90	9,18	11,30	10,64
,96	3,81	3,52	6,15	5,65	6,85	7,51	8,90	9,18	10,85	10,52
,40	3,81	3,79	5,91	5,65	7,50	7,15	8,50	8,33	9,60	9,37
,00	3,73	3,86	6,02	5,52	7,00	6,78	8,57	7,79	8,70	8,60
,06	4,49	3,67	6,06	5,34	6,60	6,42	7,35	7,26	7,65	7,95
,02	4,76	3,81	5,19	5,23	6,47	6,09	7,99	6,84	7,50	7,43
,80	"	"	5,40	4,93	5,50	5,79	6,50	6,53	7,00	7,00
,80	4,76	3,72	5,17	4,89	4,90	5,71	7,01	6,35	6,53	6,87

Calories absorbées K. — *Deux groupes de trois plateaux.*

RÉSISTANCES.	CALORIES.		RÉSISTANCES.	CALORIES.	
	Observé.	Calculé.		Observé.	Calculé.
29,0	4,65	5,83	144,0	12,68	12,33
34,8	5,60	6,61	155,3	12,58	12,49
46,4	7,20	7,90	173,7	12,71	12,67
58,0	9,67	8,55	209,0	12,30	12,70
62,3	8,70	9,32	239,0	12,30	12,86
69,6	9,32	9,85	303,5	11,50	11,76
81,2	10,20	10,26	452,0	10,60	11,35
92,8	11,00	10,38	612,0	9,04	10,33
98,0	11,04	11,17			

Chaleurs absorbées K. — *Plusieurs couples en quantité.*

RÉSISTANCES.	1 COUPLE.		2 COUPLES.		3 COUPLES.	
	Observé.	Calculé.	Observé.	Calculé.	Observé.	Calculé.
29,0	0,96	1,55	4,19	5,01	8,20	9,20
34,8	1,60	1,82	5,30	5,53	10,47	9,90
46,4	2,12	2,24	6,40	6,40	10,38	10,88
58,0	2,40	2,61	7,02	7,004	11,21	11,43
62,3	1,96	2,70	5,51	7,19	11,35	11,54
69,6	2,70	2,91	7,60	7,41	10,82	11,73
81,2	3,00	3,16	8,00	7,72	12,95	11,82
92,0	2,99	3,35	8,61	7,90	11,80	11,80
98,0	3,35	3,47	8,40	7,97	12,85	11,77
144,0	3,77	3,96	8,89	8,15	11,15	11,34
155,3	4,05	4,05	7,34	8,15	10,90	11,10
173,7	4,02	4,17	8,12	8,05	10,70	10,83
209,0	3,33	4,28	7,80	8,16	10,25	10,32
239,0	4,24	4,35	7,11	7,69	9,84	9,95
303,5	4,93	4,35	7,20	7,27	10,47	9,22
452,0	3,81	4,16	5,87	6,46	6,66	8,05
612,0	3,76	3,86	4,47	5,82	6,47	7,25

Il ne faut pas oublier que ces chaleurs K ne représentent que la différence de celles qu'absorbe la machine fonctionnant avec une résistance extérieure x ou sans cette résistance, et que, pour avoir les chaleurs absorbées totales $\frac{E}{T}$, il faut y ajouter $6^{cal},50$ dans le cas de notre machine marchant à 420 tours, et en général une quantité $M + B$. La formule définitive est donc

$$\frac{T}{E} = M + B + C\left(1 + \frac{n}{n'}\frac{\alpha}{A^2}x\right).$$

Cette relation résume l'effet de la machine ; elle montre qu'il faut d'abord dépenser en pure perte une quantité de chaleur $M + B$, uniquement employée à mettre la machine en mouvement quand le circuit est fermé sur lui-même. Si

l'on ajoute la résistance x, il faut dépenser en outre la quantité $C\left(1 + \frac{n}{n'}\frac{\alpha}{A^2}x\right)$. Une portion C est régénérée dans x; une autre $C\frac{n}{n'}\frac{\alpha}{A^2}x$ est absorbée dans le mécanisme : on voit qu'elle est proportionnelle à $\frac{n}{n'}$ et à x. Comme α est beaucoup plus petit que A^2, elle est presque nulle. On peut faire les remarques suivantes.

I. La formule précédente suffit pour nous montrer que l'analogie des machines magnéto-électriques avec les piles n'est pas complète. Dans les piles, la chaleur totale C_1 empruntée à l'action chimique est proportionnelle à l'intensité et à la force électromotrice ; elle est donnée par

$$C_1 = \frac{A^2}{R + x}.$$

Graphiquement, elle se représente par les ordonnées d'une hyperbole équilatère (*fig.* 3), qui a pour asymptote $x = -R$ et $y = 0$. Les valeurs de C_1 qui satisfont à la question sont celles qui correspondent aux valeurs positives de x. C_1 est maximum et égal à $\frac{A^2}{R}$ pour $x = 0$, devient $\frac{A}{2R}$ pour $x = R$, et diminue jusqu'à zéro quand x croît jusqu'à l'infini.

Dans les machines magnéto-électriques, la quantité de chaleur totale $\frac{T}{E}$ est $M + B + \frac{n'^2A^2x + nn'\alpha x^2}{(R + x)^2}$; elle est minima pour $x = 0$; elle croît jusqu'à une valeur maximum en M', puis elle diminue ensuite jusqu'à une valeur asymptotique qui n'est pas nulle, mais égale à $M + B + nn'\alpha$. Il n'y a rien de commun dans les deux cas.

II. Dans les piles, la chaleur totale se partage en deux, l'une extérieure, l'autre intérieure. La première $\frac{A^2x}{(R + x)^2}$,

figurée en OMx, égale à zéro pour $x = 0$, à $\frac{A^2}{4R}$ quand $x = R$; redevient nulle pour une abscisse infinie; c'est la même chose avec la machine magnéto-électrique, pourvu qu'on attribue à chaque bobine une résistance fictive ρ supérieure à celle qu'elle a réellement. La seconde partie, ou la chaleur intérieure, est représentée, quand il s'agit des piles, par $\frac{A^2 R}{(R+x)^2}$; elle va en diminuant avec x depuis $\frac{A^2}{R}$ jusqu'à zéro, en passant par la valeur $\frac{A^2}{4R}$ pour $x = R$. Mais dans la machine magnéto-électrique, cette chaleur intérieure est exprimée par $M + B + \frac{n n' \alpha x^2}{(R+x)^2}$; sa valeur est $M + B$ si $x = 0$; elle croît peu à peu au lieu de diminuer, et prend son maximum quand $x = \infty$.

III. L'effet utile de la machine se mesure par la quantité de chaleur régénérée,

$$C = \frac{n^2 A^2 x}{\left(\frac{n' r}{n} + x\right)^2},$$

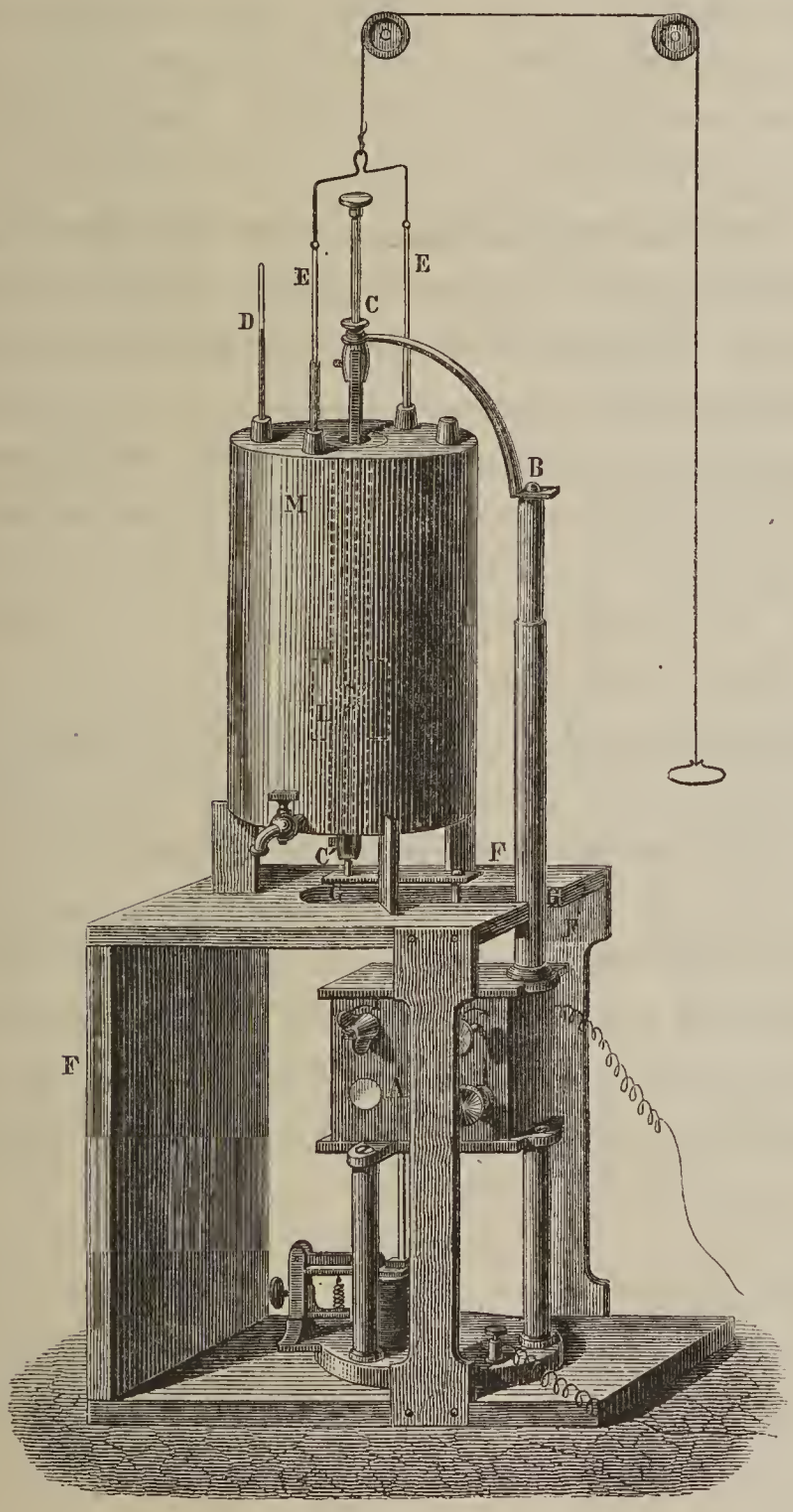
qui prend pour $x = \frac{n' r}{n}$ une valeur maximum égale à $\frac{n n' A^2}{4r}$, ce qui fait environ 12 calories. Lorsqu'on voudra produire le maximum d'effet dans une résistance donnée x, il faudra donc placer les plateaux en groupes tels, que $\frac{n' r}{n}$ soit le plus près possible de cette résistance x.

Pour obtenir cet effet utile C, il faut dépenser d'abord $M + B$ qui est égal à 6,50, ensuite K qui au maximum vaut 12. Le rapport de l'effet obtenu à la dépense totale est égal à environ $\frac{2}{3}$ au moment du maximum.

VII. — Chaleur régénérée dans l'arc électrique.

Pour terminer ces recherches nous avons étudié la seule application que l'on ait encore faite des machines magnéto-

Fig. 4.



électriques, la production de la lumière dans un régulateur du système Foucault.

Après avoir fermé les circuits sans résistance extérieure, nous donnions à la machine une vitesse déterminée ; puis nous introduisions le régulateur dans le circuit : aussitôt la vitesse diminuait, et pour lui conserver sa valeur primitive, il fallait décharger le frein d'un poids p. L'arc électrique agissait donc comme une résistance extérieure que l'on pouvait mesurer : il suffisait pour cela de le remplacer par une longueur x de fil de platine telle, que la machine prît la même vitesse dans les deux cas. x fut trouvé sensiblement égal à 40 tours de rhéostat. L'arc et ce fil absorbaient la même quantité de force ; ils étaient équivalents. Il fallait chercher s'ils régénéraient la même somme de chaleur.

On mesura par les procédés décrits précédemment la chaleur développée dans x. Pour l'arc on employa un calorimètre spécial en laiton (*fig.* 4). C'est un vase fermé M, traversé de haut en bas par un tube cc'. Ce tube est dilaté en son milieu, où se trouve une chambre dans laquelle éclate l'arc électrique. Les deux charbons gouvernés par le régulateur entrent par le haut et le bas de ce tube à travers des ouvertures à peine suffisantes pour les laisser passer. L'appareil a un poids connu ; il est plein d'eau, il est muni d'agitateurs et de thermomètres ; il recueille toute la chaleur de l'arc et permet de l'évaluer. Voici les nombres de calories trouvées dans l'arc et dans la résistance équivalente pendant une minute, elles sont sensiblement égales.

Chaleurs dégagées dans l'arc électrique et dans une résistance équivalente.

Nombre de tours.	Calories dégagées dans l'arc.	Calories dégagées dans la résistance.
530	6,17	6,34
452	6,00	5,84
400	4,94	5,68
375	5,85	5,24

Puisque la chaleur régénérée dans l'arc est égale à celle qu'on observe dans une résistance équivalente, il est permis de conclure qu'en changeant la longueur de cet arc, on lui donnerait une résistance variable x et qu'il développerait une chaleur donnée par la formule qui s'applique aux résistances métalliques

$$C = \frac{A^2 x}{(R + x)^2},$$

et que le maximum serait atteint quand x serait égal à R; les constructeurs de machines devront donc chercher à réaliser ces conditions. Nous nous proposons de revenir sur ce sujet.

En attendant, les évaluations précédentes nous permettent d'apprécier les conditions économiques de notre machine. Le moteur Hugon consomme environ 130 litres de gaz par minute. D'après nos propres mesures, chaque litre développerait en brûlant complétement à l'air 5,5 calories. La dépense totale est donc de 715 calories. Or la machine reproduit au maximum 12 calories dans une résistance, et par conséquent dans l'arc. On se trouve avoir dépensé 715 pour reproduire 12; on a perdu 98 pour 100.

Le résultat est tout différent si l'on compare les lumières au lieu de comparer les chaleurs. L'arc électrique a donné en moyenne 110 fois autant de lumière qu'un bec de gaz consommant 2 litres par minute; elle donnait donc autant

que 220 litres de gaz; et comme le moteur Hugon n'en brûle que 130, il en résulte que, malgré la perte énorme de force et malgré la cherté du gaz, il y a une économie de 40 pour 100 à employer la machine magnéto-électrique à l'éclairage.

Il semble paradoxal de dire que la lampe électrique perd 98 pour 100 de chaleur et gagne 40 pour 100 de lumière.

Cette contradiction disparaît si l'on songe que la flamme de 130 litres de gaz occuperait un volume considérable dans lequel seraient réparties les 715 calories qu'elle développe et que la température de cet espace ne dépasserait pas 600 degrés. Au contraire les 12 calories de l'arc sont concentrées sur les pointes de charbon dans un espace très-resserré, où elles développent une température énorme. C'est un foyer très-étroit, partant très-intense, et qui rayonne non pas de la chaleur obscure qui ne concourt pas à l'éclairement, mais des rayons plus réfrangibles qui affectent l'œil. En brûlant, le gaz ne perd pas de chaleur, mais fait peu de lumière; l'ensemble du moteur et de la machine perd, il est vrai, de la chaleur, mais ce qu'il rend, il le rend à l'état de lumière.

RÉSUMÉ.

1) La machine magnéto-électrique fondée sur les principes de la machine de Clarke, marchant à vitesse constante, peut être considérée comme une pile.

2) Les lois de la quantité de chaleur développée dans une résistance extérieure x sont les mêmes qu'avec les piles, quel que soit le mode de groupement des bobines.

3) Chaque bobine peut être assimilée à un couple ayant une force électromotrice a et une résistance ρ.

4) Cette résistance est plus grande que celle qu'on trouve en faisant passer un courant dans ces bobines.

5) La quantité de chaleur dépensée par les machines

suit des lois spéciales ; elle se retrouve dans les résistances passives, dans le circuit intérieur, dans les aimants et dans le circuit extérieur.

6) La chaleur dépensée $M + B$ dans toute la machine, quand les circuits sont fermés sur eux-mêmes, est constante.

7) L'introduction d'une résistance x entraîne un excès de dépense K.

8) K se décompose en deux parties : 1° la chaleur C régénérée dans x, qui suit la loi de Joule ; 2° $K - C$ qui reste dans la machine.

9) Le rapport $\frac{K - C}{C}$ est très-petit ; il est proportionnel à x et à $\frac{n}{n'}$.

10) Finalement la chaleur régénérée est

$$C = \frac{n^2 n'^2 A^2 x}{(n'r + nx)^2},$$

la chaleur dépensée

$$\frac{T}{E} = M + B + C\left(1 + \frac{n}{n'}\frac{\alpha}{A^2}x\right).$$

ÉTUDES CHIMIQUES, OPTIQUES ET CRISTALLOGRAPHIQUES SUR LES SELS DE THALLIUM;

PAR MM. LAMY ET DES CLOIZEAUX.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 8 juin 1868.

PREMIÈRE PARTIE.

En préparant les échantillons des principaux composés du thallium, que l'on a pu remarquer à l'Exposition universelle de 1867, l'un de nous a obtenu plusieurs nouveaux sels de ce métal, et observé, relativement à quelques-uns des sels déjà connus, diverses particularités de forme et de composition imparfaitement décrites par les savants qui nous les ont fait connaître. Ces observations et l'avantage de disposer de produits aussi remarquables par leur pureté que par la beauté de leurs formes géométriques, nous ont conduits à reprendre et à compléter l'étude des principaux sels de thallium, au triple point de vue de la composition chimique, des propriétés optiques et de la forme cristalline. Ce sont les résultats de la première partie de notre travail que nous avons l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie.

Nous ferons d'abord observer que nous avons obtenu à l'état cristallin les différents sels étudiés, non-seulement par la méthode ordinaire de cristallisation, mais encore et surtout par la méthode imaginée par M. Henri Sainte-Claire Deville, et pratiquée depuis longtemps sur une large échelle dans son laboratoire. Les substances solu-

bles ou insolubles, mélangées avec de l'eau dans des flacons ou des tubes de verre fermés, sont soumises tous les jours à des variations de température, dont les limites sont d'autant plus étendues que les substances sont moins solubles. Les plus solubles, par exemple, sont abandonnées, dans des flacons bouchés à l'émeri ou des verres de Bohême recouverts de papier, aux variations de température du jour et de la nuit. Les moins solubles sont chauffées chaque jour une heure, dans des appareils spéciaux, au bain-marie jusqu'à 100 degrés, puis abandonnées à un refroidissement lent dans ces appareils. Avec le temps, c'est-à-dire des mois, des années, les cristaux les plus microscopiques s'accroissent peu à peu, les plus gros au détriment des plus petits, et finissent par acquérir une grosseur, une netteté, une transparence qui n'ont pour ainsi dire pas de limites, et sont toujours assez grands, en tout cas, pour qu'on puisse en déterminer la forme, ou en constater les propriétés optiques les plus importantes.

Nous ferons encore remarquer que nous avons analysé non-seulement les sels nouveaux indiqués dans ce travail, mais la plupart de ceux que d'autres savants avaient étudiés, pour en vérifier et plusieurs fois en rectifier la composition, comme on le verra plus loin. Le thallium a été dosé à l'état d'iodure, avec certaines précautions que nous croyons convenable de faire connaître.

L'iodure de thallium est très-peu soluble dans l'eau froide, beaucoup moins encore dans l'eau contenant un excès d'iodure alcalin. D'après M. Werther, une partie de ce composé exigerait 20000 parties d'eau à 13°, 5. En évaporant jusqu'à 6 kilogrammes de dissolution aqueuse pure, nous avons trouvé une solubilité un peu plus grande : 16000 parties d'eau à 16 degrés pour 1 d'iodure de thallium. Mais cette solubilité devient environ cinq fois plus faible, lorsque la dissolution renferme un petit excès d'iodure de potassium. Dans ce cas, en effet, nous avons obtenu, pour la

solubilité de l'iodure de thallium, $\frac{1}{75000}$, à la température de 15 degrés.

Le dosage du thallium par l'iodure, dans les sels de protoxyde, bien que laissant à désirer sous le rapport de la précision, offre le grand avantage que ce composé, étant très-lourd (1) et cristallin de sa nature au moment de sa précipitation, se dépose sous un très-petit volume, et que la liqueur où il a pris naissance s'éclaircit avec une grande facilité. Le lavage en est des plus rapides par touillage, la perte très-petite, pourvu qu'on ait toujours la précaution de se servir d'eau froide renfermant quelques dix-millièmes d'iodure de potassium. Il est même possible de tenir compte approximativement de la perte éprouvée, d'après les nombres que nous avons donnés plus haut et le volume connu des eaux de lavage. Nous n'avons pas besoin d'ajouter que l'iodure de potassium doit être très-pur, c'est-à-dire, en particulier, privé de tout chlorure ou bromure alcalin. Quant aux pesées, nous les avons faites en employant, pour tare du filtre à iodure, un filtre de mêmes dimensions et de même nature, séché et équilibré dans les mêmes conditions de température et d'humidité. On ne peut songer à sécher l'iodure séparément, puis calciner le filtre, parce que cet iodure est volatil à une température inférieure au rouge, et qu'il est réduit partiellement à l'état métallique par le charbon.

I. *Sulfates, nitrate, carbonate et phosphates de thallium.*

La composition et les caractères essentiels du sulfate, du nitrate et du carbonate ont été donnés pour la première fois par l'un de nous en 1862 (2), et nous n'avons rien à changer à ce que nous avons écrit alors. Les développements que

(1) La densité de l'iodure de thallium fondu est 7,056.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 409.

nous avons à ajouter relativement à ces sels, se borneront donc principalement à la partie physique de leur étude.

Sulfate, TlO, SO^3. — Densité 6,603. Prisme rhomboïdal droit géométriquement et optiquement isomorphe avec le sulfate d'ammoniaque. M. de Lang a observé les formes $mh^1g^1pe^1e^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$; nos cristaux portaient en plus la face a^2, et offraient la combinaison $mh^1g^1pa^2e^1e^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 1, *Pl. II*). Leur aspect est souvent dissymétrique, par suite du développement inégal des diverses faces. Le tableau suivant donne les dimensions de la forme primitive, et la comparaison des incidences calculées, avec les incidences mesurées par M. de Lang et par nous, et avec celles du sulfate d'ammoniaque.

$b : h :: 1000 : 643,774$ $D = 875,324$ $d = 483,537$ (1).

	Angles calculés.	Angles mesurés. Lang.	Dx.	Sulfate d'ammoniaque.
mm ...	122° 10′	»	»	121° 8′
mh^1 ...	151. 5	»	150° 40′	150.34
*mg^1 ...	118.55	118° 59′	118.55	119.26
pa^2....	146.21	»	146.20	»
a^2h^1...	123.39	»	123.30	»
ph^1....	90. 0	»	»	90. 0
*pe^1....	143.40	143.39	143.40	143.50
$pe^{\frac{1}{2}}$....	124.13	»	123° 30′ à 124°	124.22
pg^1....	90. 0	»	»	90. 0
e^1g^1...	126.20	126.12	126. 0	126.10
$e^{\frac{1}{2}}g^1$...	145.47	»	146. 0	145.38
$e^1e^{\frac{1}{2}}$...	160.33	160.30	»	160.32

(1) b désigne le côté de la base et h la hauteur du prisme primitif; D désigne la *grande* diagonale de la base dans les prismes rhomboïdaux droits ou la diagonale *horizontale* dans les prismes rhomboïdaux obliques; d désigne la *petite* diagonale de la base dans les premiers ou la diagonale *inclinée* dans les seconds.

	Angles calculés.	Angles mesurés. Lang.	Dx.	Sulfate d'ammoniaque.
$pb^{\frac{1}{2}}$ ...	123° 19′	123° 31′	122° 40′	123° 55′
pm	90. 0	»	»	90. 0
$b^{\frac{1}{2}}m$ ...	146.41	146.20	»	146. 5
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ ..	113.22 sur m	112.46	»	112.10
$h^1 b^{\frac{1}{2}}$ ...	137. 0	»	»	136.17
$b^{\frac{1}{2}}e^1$ ...	133. 0	133.10	»	133.43
$g^1 b^{\frac{1}{2}}$ ...	113.50	113.49	114. 0	114. 4
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ ..	132.20 en av^t	132.12	»	131.52

Les axes optiques sont très-écartés; ils s'ouvrent dans un plan parallèle à g^1. La bissectrice *aiguë*, positive, est normale à h^1. Dans l'huile, la dispersion des axes est faible avec $\rho < \nu$. L'écartement a été trouvé, à 19 degrés C. :

1re plaque.	2e plaque.
2 H = 90° 35′	91° 39′ ray. rouges;
91° 22′	92° 0′ ray. bleus.

Aluns de thallium. — A l'alun de thallium ordinaire,

$$TlO, SO^3 + Al^2O^3, 3SO^3 + 24HO,$$

que l'un de nous a déjà décrit, et à l'alun de fer,

$$Fe^2O^3, 3SO^3 + TlO, SO^3 + 24HO,$$

obtenu par M. Nicklès, nous en pouvons ajouter d'autres, tout aussi remarquables par la facilité avec laquelle ils cristallisent en beaux et volumineux octaèdres réguliers, et dans lesquels une quantité plus ou moins grande d'alumine est remplacée isomorphiquement par une proportion équivalente de sesquioxyde de fer, en même temps que la potasse remplace partiellement l'oxyde de thallium. La formule générale de ces aluns est

$$(Al^2O^3, Fe^2O^3)3SO^3 + (KO + TlO)SO^3 + 24HO.$$

Nous citerons en particulier un alun de la formule

$$\left.\begin{matrix}(Al^2O^3)^{\frac{2}{3}}\\(Fe^2O^3)^{\frac{1}{3}}\end{matrix}\right\}3SO^3+\left.\begin{matrix}(KO)^{\frac{3}{4}}\\(TlO)^{\frac{1}{4}}\end{matrix}\right\}SO^3+24HO,$$

que nous avons obtenu accidentellement dans un lessivage fait à chaud de quelques centaines de kilogrammes de résidus ferrugineux thallifères. La couleur de cet alun est un peu jaunâtre, sa solubilité très-peu différente de celle de l'alun de potasse. Plusieurs dissolutions et cristallisations successives en éliminent des quantités de plus en plus grandes de sesquioxyde de fer, et donnent finalement un alun incolore

$$\left.\begin{matrix}(KO)^{\frac{3}{4}}\\(TlO)^{\frac{1}{4}}\end{matrix}\right\}SO^3+Al^2O^3,3SO^3+24HO.$$

Sulfate double de thallium et de zinc,

$$TlO,SO^3+\dot{Z}nO,SO^3+6HO.$$

— Ce sel, décrit par MM. Willm et Werther, appartient au système du prisme rhomboïdal oblique, et il est géométriquement isomorphe avec les sulfates doubles d'ammoniaque et de fer, de potasse et de magnésie, etc., ainsi que l'a montré M. Werther; mais il est optiquement différent de ces sels par l'orientation et par le signe de la bissectrice *aiguë*. La combinaison de formes observée sur nos cristaux est $mh^1g^1pa^{\frac{1}{2}}e^1d^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 2, *Pl. II*). Clivage net suivant $a^{\frac{1}{2}}$. Les dimensions de la forme primitive, et la comparaison des incidences calculées avec les incidences mesurées directement, sont données dans le tableau suivant :

$b : h :: 1000 : 403,001$ $D = 804,3092$ $d = 594,2107$.

Angle plan de la base.....	107° 5′ 14″
Angle plan des faces latérales...	99.31.24
Obliquité du prisme primitif...	106.10. 0 (¹)

	Angles calculés.	Angles mesurés.
mm.....	109° 17′ 0″ en avant	»
mh^1.....	144.38.30	144° 38′ moyenne.
mg^1.....	125.21.30	125.18 moyenne.
* mm.....	70.43. 0 sur g^1	70.43 moyenne.
* ph^1.....	106.10. 0	106.10
* $pa^{\frac{1}{2}}$ adjac...	115.32 0	115.32 moyenne.
$a^{\frac{1}{2}} h^1$ adjac...	138.18. 0	138. 9
$pa^{\frac{1}{2}}$.	64.28. 0 sur h^1	64.29 moyenne.
pe^1.....	154.18. 0	154° 17′ à 30′
pg^1.....	90. 0. 0	»
$e^1 g^1$.....	115.42. 0	115° 14′
$pd^{\frac{1}{2}}$.....	145.44. 0	145.48 moyenne.
pm..	103. 7.30 sur $d^{\frac{1}{2}}$	103.21 moyenne.
$d^{\frac{1}{2}} m$.....	137.23.30	137.20
$pb^{\frac{1}{2}}$ adjac...	135. 3. 0	»
$b^{\frac{1}{2}} m$ adjac. .	121.49.30	121.40
pm.....	76.52.30 sur $b^{\frac{1}{2}}$	77. 0
$pb^{\frac{1}{2}}$.....	44.57. 0 sur m	44.49
$d^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$.....	79.13. 0 sur m	79. 5
$ma^{\frac{1}{2}}$ adjac...	127.29. 0	127.28
$mb^{\frac{1}{2}}$.....	92.23. 0 sur $a^{\frac{1}{2}}$	92.25 moyenne.
$a^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$ adjac. .	144.54. 0	144.54
$ma^{\frac{1}{2}}$.....	52.31. 0 sur $b^{\frac{1}{2}}$	52.39

(¹) Nous désignerons toujours ainsi l'angle obtus que la diagonale inclinée de la base fait avec l'axe vertical ou la hauteur du prisme primitif.

	Angles calculés.	Angles mesurés.
$g^1 d^{\frac{1}{2}}$	109° 33′	»
$g^1 b^{\frac{1}{2}}$	114.49	»
$e^1 b^{\frac{1}{2}}$ adjac.....	145. 2	144°.50′

Les axes optiques sont compris dans le plan de symétrie. La dispersion propre est forte, avec $\rho < \nu$. La dispersion *inclinée* est au contraire faible et ne s'accuse que par une différence dans la vivacité des couleurs qui bordent les hyperboles des deux systèmes d'anneaux. La bissectrice de l'angle aigu des axes optiques est négative (celle des sulfates doubles de potasse et de magnésie, etc., est positive), et elle fait des angles d'environ :

Ray. rouges.	Ray. jaunes.	Ray. bleus.	
59° 35′	59° 36′	59° 40′	avec une normale à p;
14.15	14.14	14.10	avec une normale à h^1 antérieure;
124. 3	124. 4	124. 8	avec une normale à $a^{\frac{1}{2}}$ postér. (1).

L'écartement des axes optiques a été trouvé, à 22 degrés C. :

2H = 76° 26′ d'où 2E = 130° 10′ ray. rouges;
2H = 78° 16′ » 2E = 137° 45′ ray. bleus.

Nitrate de thallium, TlO, AzO^5. — Densité 5,550. Prisme rhomboïdal droit de 125° 52′ (l'angle correspondant du nitre est 118° 50′). Des cristaux de ce sel ont été déjà décrits par M. Miller, qui a observé la combinaison des formes $m g^3 g^1 a^1 b^{\frac{1}{2}} e_3$. Nos cristaux étaient plus simples, les uns comprenant les faces $g^1 b^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 4), et les autres les faces

(1) *Voyez* le diagramme, *fig.* 2 *bis*.

$mg^1b^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 3, *Pl. II*). Il paraît exister un clivage difficile suivant g^1.

Dans le tableau suivant, nous avons réuni les angles calculés d'après les données de M. Miller, et ceux qui ont été observés par nous et par M. de Lang.

$b : h :: 1000 : 579,6225$ D $= 890,4776$ $d = 455,027$.

	Angles calculés.	Angles mesurés. Lang.	Dx.
mm....	125° 52′	»	125° 45′
* mg^1...	117. 4	117° 1′	117. 7 moy.
g^3g^1...	135.37	»	»
g^3g^3...	88.46 en avant	»	»
* a^1a^1...	76.16 au sommet	»	»
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$..	69.54 au sommet	»	»
$b^{\frac{1}{2}}m$...	145. 3	»	»
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$..	110. 6 sur m	110.14	110.10 moy.
e_3e_3...	57.32 au sommet	»	»
e_3g^3...	151.14	»	»
e_3e_3...	122.28 sur g^3	»	»
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$..	86.16 de côté	86. 9	86.18 moy.
e_3e_3...	104.22 de côté	»	»
g^1e_3...	128.48	»	»
$g^1b^{\frac{1}{2}}$..	111.54	111.51	111.53 moy.
g^1a^1...	90	»	»
e_3a^1...	141.12	»	»
e_3e_3...	102.24 sur a^1	»	»
$b^{\frac{1}{2}}a^1$...	158. 6	»	»
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$..	136.12 sur a^1	»	136.10 moy.

Le plan des axes optiques est parallèle à g^1 et par conséquent perpendiculaire à celui de l'azotate de potasse. La bissectrice *aiguë* est négative et parallèle à l'arête verti-

cale $\frac{m}{m}$. La dispersion des axes est notable, avec $\rho < \nu$. A 19 degrés C., leur écartement a été trouvé :

$2H = 68^\circ 32'$ d'où $2E = 111^\circ 16'$ ray. rouges;
$2H = 69^\circ 35'$ d'où $2E = 114^\circ 59'$ ray. bleus.

D'après M. Miller, l'indice minimum γ est égal à 1,817 pour la partie la plus brillante du spectre.

Carbonate de thallium, TlO, CO^2. — Ce sel a été préparé en faisant une dissolution saturée à froid d'un demi-kilogramme de protoxyde de thallium au moyen de l'alcool éthylthallique, et en abandonnant la solution à elle-même. Au contact de l'acide carbonique de l'air, l'alcali du thallium s'est carbonaté lentement et a donné, au bout de six mois, les cristaux volumineux et complets à l'aide desquels on a pu déterminer la forme cristalline. Ces cristaux ont un éclat adamantin, une couleur un peu jaunâtre, parfois une assez faible transparence, et ils rappellent le carbonate de plomb naturel; ils ne sont bien blancs et transparents que lorsqu'ils se sont produits lentement dans une dissolution incolore de protoxyde contenant des feuilles de thallium métallique. Leur densité, très-grande, est représentée par le nombre 7,164.

Quant à leur forme, elle appartient au système clinorhombique, et elle est sans analogie avec celle des carbonates de plomb, de potasse ou d'ammoniaque. Les principales combinaisons observées sont : $m\,p\,o^1\,a^1\,d^1$ (*fig.* 5, *Pl. II*); $m\,h^1\,p\,o^1\,a^1\,e^1\,d^1$ (*fig.* 6). Tantôt les cristaux sont allongés suivant la diagonale horizontale de la base, comme *fig.* 5, tantôt ils le sont dans le sens de l'axe vertical. Ils possèdent deux clivages faciles parallèles aux faces p et a^1. On observe assez souvent des macles par hémitropie autour d'un axe normal à o^1 (*fig.* 7). Voici les dimensions de la forme primitive et la comparaison des angles calculés avec les angles mesurés directement :

$b : h :: 1000 : 1140,803$ $D = 582,434$ $d = 812,877$.

Angle plan de la base.....	71° 14′ 38″
Angle plan des faces latérales.....	93.53.12
Obliquité du prisme primitif.....	94.47. 0

	Incidences calculées.	Incidences mesurées.
mm.....	71° 26′ en avant	71° 22′
mm.....	108.34 de côté	108.37 moyenne. 108.40 ass. net.
**mh*¹.....	125.43	125.43 moyenne. 125.40 net.
*h*¹*m*.....	54.17 sur *m*	54° 17′ à 28′ 54° 15′ net.
*po*¹.....	128.37	128.27 moyenne. 128.36 net
*ph*¹.....	94.47 sur *o*¹	94.48 moyenne.
*o*¹*h*¹ adjac....	146.10	146.19 moyenne. 146.12
**pa*¹ adjac....	122.16	122.16 moyenne.
*ph*¹.....	85.13 sur *a*¹	85° 10′ à 15′
**a*¹*h*¹ adjac...	142.57	142° 57′ moyenne.
*o*¹*a*¹.....	70.53 sur *p*	70.52
*o*¹*a*¹.....	109. 7 sur *h*¹	109.20 moyenne. 109.11
*pe*¹.....	117. 8	116.59 moyenne. 117.20 ass. net.
*pe*¹.....	62.52 sur *e*¹	62° 46′ à 50′
*e*¹*e*¹ adjac....	125.44	126° 5′ moyenne.
*pd*¹.....	131.24	131.10 moyenne. 131.18 ass. net.
pm.....	92.47 sur *d*¹	92.41 moyenne. 92° 38′ à 50′
*d*¹*m* adjac...	141.23	141° 23′ moyenne.
pm postér...	87.13	87.10 87.20 moyenne.
*pd*¹.....	48.36 sur *m*	48° 20′ à 55′

	Incidences calculées.		Incidences mesurées.	
mo^1 adjac. . . .	119° 0′		119° 5′	moyenne.
md^1	77.57	sur o^1	»	
me^1	45.32	sur d^1	»	
o^1d^1 adjac . . .	138.57		138.50	moyenne.
o^1e^1	106.32	sur d^1	106.40	moyenne.
o^1m.	61. 0	sur e^1	61. 0	
d^1e^1 adjac. . .	147.35		147.34	moyenne.
d^1m.	102. 3	sur e^1	102. 3	moyenne.
e^1m. postér . .	134.28		134° 20′	à 40′
ma^1 adjac. . . .	117.46		117° 48′	moyenne.

Dans la macle parallèle à o^1 (*fig.* 7) :

	Incidences calculées.		Incidences mesurées.	
po^1adjac.	128° 37′		128° 30′	
ph^1	94.47	sur o^1	94.40	
pa^1.	57.44	sur h^1	57.40	
$p\,{}_1v$ adjac. . .	160.30		160.30	moyenne.
pd.	102.46	sur a^1	102.40	
$p\,{}_1o$.	51.23	sur d	51.10	
$p\,{}_1y$.	17.33	sur ${}_1o$	17.40	
${}_1vd$ adjac. . . .	122.16		122.20	
${}_1v\,{}_1o$.	70.53	sur d	70.56	
${}_1v\,{}_1y$.	37. 3	sur ${}_1o$	37.20	
pd^1	131.24		131.35	
pm.	92.47	sur d^1	92.55	
o^1m adjac . . .	119. 0		118.56	
o^1u.	61. 0	sur m	60.47	
$u\,{}_1o$ adjac. . . .	119. 0		118.52	

Le plan des axes optiques des cristaux est normal au plan de symétrie et presque exactement perpendiculaire à la base. La bissectrice *aiguë* est négative et normale à la diagonale horizontale de la base. La double réfraction est très-énergique. La dispersion des axes optiques est très-forte, avec $\rho < \nu$. La dispersion *horizontale* est au contraire inappréciable. La mesure de l'écartement des axes

prise dans l'huile à 18 degrés C. a donné :

$2H = 67^\circ 34'$ d'où $2E = 109^\circ 13'$ ray. rouges;
$2H = 71^\circ 20'$ d'où $2E = 119^\circ 2'$ ray. bleus.

Nous ajouterons, au point de vue chimique, qu'en faisant passer longtemps, à froid comme à chaud, un courant d'acide carbonique dans une dissolution saturée de carbonate de thallium, et laissant ensuite évaporer spontanément les dissolutions, il ne nous a pas été possible de produire de sesquioxyde ou de bicarbonate.

Phosphates de thallium.

Dans un travail publié en 1865 [1], l'un de nous a fait connaître l'existence de six phosphates de thallium, la plupart très-solubles, et plus ou moins semblables par leur composition, comme par leurs propriétés, aux composés correspondants des métaux alcalins. Aujourd'hui, tout en confirmant et complétant nos indications premières, nous ajoutons aux précédents deux nouveaux phosphates que nous avons obtenus en cristaux assez réguliers pour en déterminer rigoureusement la forme.

Phosphate ordinaire, $PhO^5, 2TlO, HO + HO$. — Très-soluble et cristallisant avec 1 équivalent d'eau, qu'il perd à la température de 200 degrés. Ce sel appartient au système rhombique. Ses cristaux se présentent généralement sous la forme de tables rectangulaires, modifiées sur leurs arêtes, et offrant la combinaison $m h^1 h^8 g^2 a^1$ (*fig.* 31, *Pl. III*). Les dimensions de la forme primitive et les incidences principales sont :

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 741.

$b : h :: 1000 : 572,245 \quad D = 731,750 \quad d = 681,573.$

	Angles calculés.	Angles mesurés.
mm	94° 4′ en avant	»
mh^8	172.57	»
* mh^1	137. 2	137° 2′ moyenne.
mg^2	152.39	»
h^8h^1	144. 5	144. 1 moyenne.
g^2h^1	109.41	109.26 moyenne.
* a^1h^1	130. 1	130. 1 moyenne.
a^1a^1 adjac.....	98.58	»

L'éclat est vitreux. Le plan des axes optiques est normal à h^1 et parallèle à l'arête verticale $\frac{m}{m}$. La bissectrice *aiguë* est parallèle à la même arête et positive. La dispersion des axes est forte avec $\rho > \nu$. On a trouvé, pour l'écartement apparent dans l'huile et dans l'air, à 20 degrés C. :

$2H = 82° 20'$, d'où $2E = 149° 35'$ ray. rouges;

$2H = 80° 23'$, d'où $2E = 145° 2'$ ray. bleus.

Phosphate acide, $PhO^5, TlO, 2HO$. — Le phosphate acide de thallium, que l'on obtient en saturant à chaud du carbonate de thallium par l'acide phosphorique, jusqu'à ce que la réaction soit franchement acide, est très-soluble dans l'eau et cristallise avec facilité en aiguilles longues, volumineuses, mais dont les faces ne sont ni assez nettes, ni assez brillantes pour qu'on puisse en déterminer la forme. Ce n'est qu'avec le temps, et sous l'influence des variations de température de jour et de nuit, que l'on finit par obtenir des cristaux transparents à surfaces nettes et brillantes. Densité 4,723.

Les cristaux de ce sel appartiennent au système clinorhombique, et on peut les rapporter à un prisme de 34° 59′, dont la base est très-peu oblique sur les faces latérales. Ces faces latérales n'existent sur aucun de nos échantillons, qui ne nous ont offert que les combinaisons de formes : ph^1

$o^{\frac{1}{2}} a^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{2}}$; $p h^1 o^{\frac{1}{2}} a^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$; $o^{\frac{1}{2}} h^1 a^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 32, *Pl. III*); $p h^1 o^{\frac{1}{2}} o^{\frac{1}{4}} a^{\frac{1}{2}} a^{\frac{1}{4}} d^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$. On ne rencontre que très-rarement des individus simples, comme celui que représente la *fig.* 32; presque toujours ils sont maclés par hémitropie autour d'un axe normal à la base, de sorte que les faces h^1 et ${}_1y$ forment entre elles, en avant un angle sortant, en arrière un angle rentrant de 176° 32′ (*fig.* 33). Il existe un clivage facile, parallèlement à h^1. Le tableau suivant contient les dimensions de la forme primitive et les incidences calculées comparées aux incidences observées directement :

$b : h :: 1000 : 438,071$ D = 300,456 $d = 953,795$.

Angle plan de la base.....	34° 58′ 12″
Angle plan des faces latérales.....	91.39.12
Obliquité du prisme primitif.....	91.44. 0

	Angles calculés.		Angles mesurés.	
$po^{\frac{1}{2}}$.....	138° 13′		138° 29′	moyenne.
$po^{\frac{1}{4}}$.....	119.53		121. 0	environ.
ph^1 antér....	91.44		91.40	
$o^{\frac{1}{2}} h^1$.....	133.31		133.15	moyenne.
$o^{\frac{1}{4}} h^1$.....	151.51		»	
$h^1 {}_1y$.....	176.32	dans la macle	175.49	moyenne.
$pa^{\frac{1}{2}}$ adjac....	136.37		136.43	moyenne.
$pa^{\frac{1}{4}}$ adjac...	117.13		116.12	environ.
*ph^1 postér...	88.16		88.16	moyenne.
$a^{\frac{1}{2}} h^1$ adjac...	131.38		131.34	moyenne.
$a^{\frac{1}{4}} h^1$ adjac...	151. 3		»	
$o^{\frac{1}{2}} a^{\frac{1}{2}}$.....	85. 9	sur h^1	84.40	
*$pd^{\frac{1}{2}}$.....	123.34		123.34	moyenne.
$p_{\frac{2}{1}} p$.....	56.26	dans la macle	56.17	moyenne.
$pb^{\frac{1}{2}}$ adjac...	122.50		122.54	

	Angles calculés.		Angles mesurés.	
$p\frac{2}{1}q$.....	57° 10′	dans la macle	57° 5′	
$d^{\frac{1}{2}}\frac{2}{1}p$.....	112.52	dans la macle	112.47	moyenne.
$b^{\frac{1}{2}}\frac{2}{1}q$.....	114.20	dans la macle	114.16	
*$h^1 d^{\frac{1}{2}}$ adjac...	105.29		105.29	moyenne.
$h^1 b^{\frac{1}{2}}$.....	76.21	sur $d^{\frac{1}{2}}$	76.15	
$b^{\frac{1}{2}} h^1$ adjac...	103.39		103.41	moyenne.
$d^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$.....	150.52		151. 0	
$d^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{2}}$.....	74.44	en avant	75. 0	moyenne.
$o^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{2}}$ adjac...	125.24		125.44	moyenne.

Le plan des axes optiques est parallèle à la diagonale horizontale de la base. La bissectrice *aiguë* est négative et presque normale à la face $o^{\frac{1}{2}}$; mais son orientation exacte n'a pu être déterminée à cause de la fragilité des cristaux. La dispersion *horizontale* est peu marquée, mais la dispersion propre des axes est très-grande. En effet, leur écartement apparent dans l'huile et dans l'air est approximativement, à 13 degrés C. :

$2H = 43° 43'$, d'où $2E = 66° 10'$ ray. rouges;
$2H = 60° 50'$, d'où $2E = 96° 53'$ ray. bleus.

Pyrophosphate neutre anhydre, $PhO^5, 2TlO$. — Nous avons eu l'occasion de faire remarquer la facilité avec laquelle ce curieux pyrophosphate pouvait cristalliser en magnifiques prismes transparents. Il se ramollit vers 120 degrés, se dissout dans l'eau en éprouvant une légère décomposition partielle, d'où résulte une liqueur un peu acide et un sel moins soluble, ou phosphate basique, qui se précipite. L'analyse a donné des nombres qui confirment la composition que représente la formule ci-dessus.

Les cristaux de ce sel sont très-lourds : densité 6,786. Ils

dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique. Les principales combinaisons de formes qu'ils affectent sont : $m h^1 g^1 d^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 34, *Pl. III*) ; $m h^1 g^1 p$; $m h^1 g^1 p d^{\frac{1}{2}}$; $m h^1 g^1 p d^1 d^{\frac{1}{2}} b^1 b^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 35). Ils se clivent facilement parallèlement à m. On rencontre assez fréquemment des macles par hémitropie autour d'un axe normal à h^1. Dans le tableau suivant sont données les dimensions de la forme primitive et les incidences calculées comparées aux incidences observées :

$b : h :: 1000 : 741,855$ $\quad D = 573,773$ $\quad d = 819,014$.

Angle plan de la base.....	70° 1′ 39″
Angle plan des faces latérales.....	109.27.30
Obliquité du prisme primitif.....	114. 0. 0

	Angles calculés.	Angles mesurés.
* mm.....	74° 58′ en avant	74° 58′ moyenne.
mh^1.....	127.29	127.27 moyenne.
mg^1.....	142.31	142.34 moyenne.
mm.....	105. 2 sur g^1	»
* ph^1 antér....	114. 0	114. 0 moyenne.
pd^1.....	148.22	148.10 moyenne.
$pd^{\frac{1}{2}}$.....	133.30	133.24 moyenne.
pm antér....	104.20	104.13 moyenne.
$d^1 m$.....	135.58	136.20
$d^{\frac{1}{2}} m$.....	150.50	150.40
pb^1.....	138° 3′ 30″	138.57 moyenne.
$pb^{\frac{1}{2}}$ adjac....	113.39	113° 25′ à 37′
pm.....	75.40 sur $b^{\frac{1}{2}}$	75° 40′ moyenne.
$b^1 m$ adjac...	117° 36′ 30″	»
$b^{\frac{1}{2}} m$ adjac...	142. 1	142. 0
$d^{\frac{1}{2}} h^1$ antér...	131.19	131.20
$h^1 b^{\frac{1}{2}}$.....	71.31 sur $d^{\frac{1}{2}}$	71° 20′ à 41′
$d^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$ adjac..	120.12	120° 20′

	Angles calculés.		Angles mesurés.
$b^{\frac{1}{2}} h^1$ adjac...	108° 29′		108° 29′
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$ de côté.	143. 2	dans la macle	142° 44′ à 49′
$g^1 d^1$	115.26		»
$d^1 d^1$ adjac...	129. 8		»
$g^1 b^1$.....	123.11		»
$b^1 b^1$ adjac...	113.38		»
$g^1 d^{\frac{1}{2}}$	126.27		126.27 moyenne.
*$d^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{2}}$ adjac...	107. 6		107. 6 moyenne.
$g^1 b^{\frac{1}{2}}$	138.37		138° 20′ à 30′
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$ adjac..	82.46		82° 43′ à 49′

Les cristaux sont fragiles, souvent très-transparents, et leur éclat est légèrement adamantin. Le plan des axes optiques est normal au plan de symétrie et presque parallèle à la base. La bissectrice *aiguë* est négative et perpendiculaire à la diagonale horizontale de la base; sa direction, indiquée sur le diagramme (*fig.* 35 *bis*, *Pl. III*), fait des angles d'environ :

Avec une normale à p;	Avec une normale à h^1 antér.
87° 1′ 30″	21° 1′ 30″ ray. rouges;
86.57. 0	20.57. 0 ray. jaunes;
86.44. 0	20.44. 0 ray. bleus.

La dispersion *horizontale* est donc faible. La dispersion *propre* des axes est au contraire énorme, et c'est la plus grande qui soit connue jusqu'ici. On a en effet trouvé en moyenne, à l'aide d'un grand nombre de mesures prises dans l'huile et dans l'air, que l'écartement apparent des axes dans l'air à 24 degrés C. est :

2E = 125° 48′ ray. rouges; 112° 30′ ray. jaunes;
2E = 89° 47′ ray. verts; 52° 34′ ray. bleus.

Pyrophosphate hydraté, $PhO^5, 2TlO + 2HO$. — Les

eaux mères qui ont fourni le sel précédent laissent déposer par évaporation spontanée des cristaux d'un pyrophosphate dont l'aspect, la composition et la forme sont différents. Ce nouveau sel est plus soluble que le pyrophosphate anhydre, et trouble à peine l'eau dans laquelle il se dissout. Il contient 2 équivalents d'eau, qu'il perd à une température inférieure au rouge. La masse fondue reste transparente comme du cristal après refroidissement; elle se fendille ensuite par le retrait; sa surface devient collante en prenant peu à peu l'humidité de l'air, et indique un excès d'acide phosphorique, tandis que la masse fondue du pyrophosphate anhydre reste indéfiniment sèche. Par suite, l'analyse doit donner et donne en effet un nombre un peu trop faible théoriquement pour le thallium, et un nombre trop fort pour l'acide phosphorique.

Les cristaux de ce sel sont plus durs et moins fragiles que ceux du pyrophosphate anhydre. Leur éclat est plus vitreux. Ils offrent l'aspect de tables rhombes, légèrement tronquées sur leurs angles et leurs arêtes, dérivant d'un prisme rhomboïdal oblique de 55° 22′, et présentent les combinaisons de formes : $m\,h^1 p\,b^{\frac{1}{2}}$; $m\,h^3 p\,b^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 36); $m\,h^1 p\,e^2 b^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 37, *Pl. III*). Les dimensions de la forme primitive et les incidences calculées, comparées aux incidences mesurées, sont :

$b : h :: 1000 : 825,4356$ $\quad D = 429,5657$ $\quad d = 903,0356.$

Angle plan de la base.....	50° 52′ 48″
Angle plan des faces latérales.....	112.23.16
Obliquité du prisme primitif.....	114.57. 0

	Angles calculés.	Angles mesurés.
* mm.....	55° 22′ en avant	55° 22′ moyenne.
mh^1.....	117.41	117.32
mh^3.....	161.18	161.35 moyenne.
h^3h^3.....	92.46 sur h^1	91.48

	Angles calculés.	Angles mesurés.
ph^1 antér. . . .	114° 57′	»
ph^3 antér. . . .	107.47	107° 40′
pe^2.	138.56	»
pm antér. . . .	101.18	101.17 moyenne.
$pb^{\frac{1}{2}}$.	72.20 sur m	72.28 moyenne.
*$pb^{\frac{1}{2}}$ adjac. . . .	107.40	107.40 moyenne.
*pm.	78.42 sur $b^{\frac{1}{2}}$	78.42 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$ adjac...	61.16	60.48 environ.
e^2m antér. . . .	136.50	136. 0
$e^2 b^{\frac{1}{2}}$ adjac. . .	142.34	143.33 environ.

Le plan des axes optiques est normal au plan de symétrie. La bissectrice *aiguë* est négative et perpendiculaire à la diagonale horizontale de la base ; sa direction, indiquée sur le diagramme (*fig.* 37 *bis*, *Pl. III*) fait des angles d'environ :

Avec une normale à p;	Avec une normale à h^1 antér.
47° 40′	17° 23′ ray. rouges;
47° 11′	17° 19′ ray. bleus.

L'écart entre la bissectrice des axes rouges et la bissectrice des axes bleus n'est que de 0° 29′; la dispersion *horizontale* est donc faible. La dispersion propre des axes est au contraire notable, avec $\rho < \nu$. Leur écartement apparent, qui n'a pu être mesuré que d'une manière approximative, à cause d'enchevêtrements intérieurs, a donné à 20 degrés C. :

$2H = 64° 21'$, d'où $2E = 102° 38'$ ray. rouges;
$2H = 65° 55'$, d'où $2E = 107° 2'$ ray. bleus.

Phosphate ammoniaco-thallique,

$$PhO^5, 3(AzH^3, HO) + PhO^5, TlO, 2(AzH^3, HO).$$

— En versant un excès d'ammoniaque dans le phosphate ordinaire de thallium, on obtient un précipité blanc

cristallin, d'un aspect soyeux, qui est le phosphate basique $PhO^5, 3TlO$. La liqueur mère, évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, laisse déposer à la longue des cristaux transparents d'un phosphate d'ammoniaque et de thallium, dont la composition doit être représentée par la formule ci-dessus, comme le montrent les résultats suivants de l'analyse :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Oxyde de thallium....	43,35	43,40	43,62
Acide phosphorique...	30, 5	30, 0	29,63

La réaction qui donne naissance à ce phosphate double peut être formulée ainsi :

$$5(PhO^5, 2TlO, HO) + 5(AzH^3HO)$$
$$= 3(PhO^5, 3TlO)$$
$$+ \underbrace{PhO^5, TlO, 2(AzH^3HO) + PhO^5, 3(AzH^3HO)}_{\text{Phosphate ammoniaco-thallique.}}.$$

Le petit excès d'acide phosphorique trouvé à l'analyse s'explique par ce fait que, durant l'évaporation de la liqueur alcaline, une partie de l'ammoniaque du sel se dégage, à ce point que ce sel en solution présente toujours une légère réaction acide. Les cristaux sont anhydres, conservent leur transparence à 110 degrés, sont extrêmement solubles dans l'eau, et présentent d'ailleurs les réactions caractéristiques des phosphates ordinaires.

Enfin, ce sel est complétement isomorphe avec le phosphate d'ammoniaque. Il cristallise en prismes droits à base carrée, allongés suivant leur axe vertical, et terminés par un octaèdre dont deux faces adjacentes font entre elles un angle de 119°50′. Le rapport entre un côté de la base et la hauteur de la forme primitive est :

$$b : h :: 1000 : 1004,954.$$

La double réfraction est à un axe *négatif*.

II. *Ferrocyanure, tartrates, paratartrates, oxalates et picrate de thallium.*

Le ferrocyanure, le tartrate neutre, le bitartrate et le paratartrate de thallium ont été préparés et analysés pour la première fois par M. Kuhlmann fils [1]. La forme de ces trois derniers a été indiquée, ou plutôt soupçonnée, par M. de la Provostaye [2]; mais les sels observés n'étaient pas en général assez purs ou en cristaux suffisamment nets pour permettre des déterminations précises.

Ferrocyanure, $Tl^2Cy^3Fe + 2HO$. — Ce sel, d'une belle couleur jaune, d'une densité égale à 4,641, cristallise en réalité avec 2 équivalents d'eau, qu'il perd facilement sous l'influence de la chaleur. En effet, divers échantillons chauffés à 60, à 100 comme à 150 degrés, ont abandonné constamment un peu plus de 3 pour 100 d'eau. Exposés à l'air sec, les cristaux perdent même peu à peu leur transparence. Ils sont très-peu solubles dans l'eau froide, mais environ dix fois plus solubles dans l'eau bouillante, comme le montrent les nombres suivants :

100gr eau dissolvent à	18°.....	0,37 gr	ferrocyanure.
» » »	101°.....	3,93	»

Leur solubilité est plus grande aussi dans l'eau qui contient du ferrocyanure de potassium.

Une forte chaleur les décompose, et du thallium est réduit par le charbon du cyanogène :

Composition :

	Trouvé.	Calculé.
Fer.....	5,15	5,26
Thallium.....	76,28	76,69
Eau.....	3,25	3,38
Cyanogène (par différence)..	15,32	14,67
	100,00	100,00

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. LXVII, p. 431.
(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LV, p. 610.

Le ferrocyanure de thallium diffère donc par 1 équivalent d'eau du ferrocyanure de potassium, $K^2Cy^3Fe + 3HO$. Il n'est pas étonnant, dès lors, qu'il en diffère aussi par son type cristallin, qui est le prisme doublement oblique.

Les cristaux offrent en général la combinaison de formes $mtg^1pa^1d^{\frac{1}{2}}b^1b^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 8, *Pl. II*). Ils possèdent un clivage facile suivant la base. Dans le tableau suivant, nous donnons les dimensions de la forme primitive et les angles calculés comparés aux angles observés :

$$b : c : h :: 1000 : 906,8806 : 954,3502.$$
$$D = 627,7246 \quad d = 719,1500.$$

Angle plan de la base.....	82° 11′ 46″
Angle de la plus grande diagonale avec le côté *b*...	38.39.32
Angle de la plus grande diagonale avec le côté *c*...	43.32.14
Angle plan de la face *m*..	118.43.24 } autour du sommet antérieur.
Angle plan de la face *t*....	107.13.50 }

	Angles calculés.	Angles mesurés.
* *mt*.....	90° 27′ en avant	90° 27′ moyenne.
* tg^1.....	140. 2	140. 2 moyenne.
mg^1 adjac...	129.31	129.47 moyenne.
tm.....	89.33 sur g^1	89.33 moyenne.
pa^1 adjac. ..	105. 4	105.17 moyenne
pg^1 droit....	100.51	100.40
pg^1 gauche...	79. 9	»
$pd^{\frac{1}{2}}$.....	131.30	131.21 moyenne.
$d^{\frac{1}{2}}m$..	153.55	153.43 moyenne.
* *pm*.....	105.25 sur $d^{\frac{1}{2}}$	105.25 moyenne.
pm postér...	74.35	74.20

	Angles calculés.	Angles mesurés.
*pt antér.	117° 44′	117° 44′ moyenne.
*pb^1 adjac. . . .	120.27	120.27 moyenne.
$pb^{\frac{1}{2}}$ adjac. . . .	91.47	91.52
pt.	62.16 sur b^1	62.10 moyenne.
$b^1 b^{\frac{1}{2}}$	151.20	151.36 moyenne.
$b^1 t$.	121.49 sur $b^{\frac{1}{2}}$	121.49 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}} t$ adjac. . . .	150.29	150.35
$a^1 m$ adjac. . .	120.11	120.25 moyenne.
mb^1.	104.20	103.54 moyenne.
$b^1 a^1$ adjac. . .	135.29	135.32 moyenne.
ma^1.	59.49 sur b^1	59.30
$b^1 m$.	75.40 sur a^1	75.55
$a^1 t$ adjac. . . .	118.26	118. 0
$td^{\frac{1}{2}}$	102.37	102.35

La double réfraction dans les cristaux est très-énergique ; à travers des lames de clivage très-minces, on voit, au microscope polarisant, un système d'anneaux très-serrés. La grande fragilité de ces cristaux n'a pas permis de déterminer complétement leurs propriétés optiques biréfringentes.

Tartrates de thallium.

Les tartrates et paratartrates de thallium simples ou doubles, comme les sels correspondants de potasse ou d'ammoniaque, sont généralement remarquables par la facilité avec laquelle ils cristallisent en gros et brillants cristaux. Tous se décomposent sous l'influence d'une température suffisamment élevée, et laissent pour résidu une masse charbonneuse, renfermant de l'oxyde et des globules de thallium métallique. La quantité d'eau qu'ils renferment n'est pas toujours la même dans les deux espèces

de sels, et naturellement les formes cristallines ne sont pas identiques.

Bitartrate, $TlO,HO,C^8H^4O^{10}$. — Ce sel cristallise le plus ordinairement en beaux prismes blancs, d'un éclat soyeux dû à un grand nombre de stries longitudinales que présente leur surface; mais on peut aussi l'obtenir sous la forme de cristaux transparents à facettes brillantes. Ces cristaux sont solubles dans 122 parties d'eau à 15 degrés et dans six fois leur poids d'eau à 101 degrés. Leur densité est égale à 3,496, et leur composition identique à celle du bitartrate de potasse. De plus, ils sont géométriquement et optiquement isomorphes avec ce sel, ainsi que l'a déjà reconnu M. de Lang.

Nos cristaux offrent les combinaisons de formes $mg^1 e^1 e^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 9) ou $mg^1 p e^1 e^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 10, *Pl. II*); ils sont aplatis tantôt parallèlement à g^1, tantôt parallèlement à p, et les faces correspondantes sont souvent très-inégalement développées. Il existe deux clivages: l'un facile, suivant g^1, l'autre moins facile, suivant la base. Voici les dimensions de la forme primitive et la comparaison des angles calculés avec les angles mesurés directement et avec ceux du bitartrate de potasse :

$b : h :: 1000 : 594,206 \quad D = 820,568 \quad d = 571,549.$

	Angles calculés.	Angles observés. Lang.	Angles observés. Dx.	Angles du bitartrate de potasse.
mm...	110° 12′	110° 49′	110° 0′ moy.	109° 8′
* mg^1..	124.54	124.39	124.54 moy.	125.26
pe^1...	144. 4	»	145.40	143.46
$e^1 g^1$...	125.56	125.42	125. 0	126.24
$e^1 e^1$...	108. 8 sur p	»	»	107.12
$pe^{\frac{1}{2}}$..	124.36	»	»	124. 9
$e^{\frac{1}{2}} g^1$..	145.24	145.14	145.20	145.51

	Angles calculés.	Angles observés. Lang.	Dx.	Angles du bitartrate de potasse.
$e^{\frac{1}{2}} e^{\frac{1}{2}}$..	69° 12′ sur p	»	»	68° 18′
$pe^{\frac{1}{3}}$...	114.42	»	»	114.20
$e^{\frac{1}{3}} g^{1}$..	155.18	155. 0	»	155.40
$e^{\frac{1}{3}} e^{\frac{1}{3}}$..	49.24 sur p	»	»	48.40
$pb^{\frac{1}{2}}$..	128.17	»	»	128.11
* $b^{\frac{1}{2}} m$..	141.43	»	141.43 moy.	141.49
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$.	76.34 sur m	»	76.16	76.22
$g^{1} b^{\frac{1}{2}}$..	116.41	»	116.20	117. 7
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$.	126.38 en av^{t}	»	126.49 moy.	125.46

Le plan des axes optiques est parallèle à la base. La bissectrice *aiguë* est négative et normale à g^{1}. La double réfraction est énergique. La dispersion des axes est notable avec $\rho < \nu$. Leur écartement apparent est très-grand. On a trouvé, pour sa valeur dans l'huile, à 18 degrés C. :

2H = 92° 38′ ray. rouges; 92° 42′ ray. jaunes; 93° 42′ ray. bleus.

Tartrate neutre, $C^{8}H^{4}O^{10}, 2TlO + HO$. — On obtient ce sel en neutralisant l'acide tartrique par le carbonate de thallium, jusqu'à ce que la liqueur bouillante soit fortement alcaline. Par refroidissement, ou mieux par une évaporation lente, spontanée, il se dépose de magnifiques cristaux, parfaitement transparents, doués d'un vif éclat et d'une grande réfringence. Ces cristaux ont pour densité 4,658; ils sont inaltérables à l'air à la température ordinaire. A 100 degrés ils deviennent opaques et abandonnent 1 équivalent d'eau, car ils perdent 1,55 pour 100 de leur poids. Ils sont solubles dans cinq fois leur poids d'eau froide (15 degrés), et dans moins du dixième de leur poids à l'ébullition. Enfin, le dosage du thallium dans des échan-

tillons parfaitement cristallisés et transparents, a confirmé la composition représentée par $C^3H^4O^{10}, 2TlO, HO$.

Ce tartrate neutre n'est donc identique avec aucun tartrate alcalin par l'eau qu'il renferme; dès lors on comprend que sa forme soit incompatible avec celle des tartrates de potasse ou d'ammoniaque.

Cette forme appartient au système clinorhombique. Les cristaux que nous avons observés offrent habituellement les combinaisons de formes $m\,g^1\,p\,a^1\,e^1$ (*fig.* 11); $m\,h^1\,p\,a^1\,e^1$; $m\,h^1\,g^1\,p\,a^1\,e^1$; $m\,h^1\,g^1\,p\,a^1\,e^1\,d^{\frac{1}{2}}\,b^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 12, *Pl. II*).

Le plan h^1, généralement uni d'un côté, est ondulé du côté opposé. La forme $d^{\frac{1}{2}}$, très-rare, paraît n'exister que sur l'arête supérieure gauche de la base; la forme $b^{\frac{1}{2}}$, aussi très-rare, ne s'est présentée qu'à droite, en avant comme en arrière des cristaux; mais, par suite d'accidents de cristallisation, aucun des cristaux qui portaient ces faces n'était assez complet pour qu'il fût permis de s'assurer s'ils offrent réellement une hémiédrie régulière. Il y a un clivage net suivant la base. Les dimensions de la forme primitive et les incidences calculées, comparées aux incidences mesurées directement, sont indiquées dans le tableau suivant:

$b : h :: 1000 : 819,473 \quad D = 803,8077 \quad d = 594,889.$

Angle plan de la base.....	106° 59′ 26″
Angle plan des faces latérales.. ..	101.57.41
Obliquité du prisme primitif.....	110.23. 0

	Angles calculés.	Angles mesurés.
mm	110° 30′ en avant	110° 32′ moyenne.
*mh*¹	145.15	145.20 moyenne.
* *mg*¹	124.45	124.45 moyenne.
mm	69.30 sur *g*¹	69.29 moyenne.
*h*¹*g*¹	90. 0	89.57

	Angles calculés.		Angles mesurés.	
ph^1 antér...	110° 23′		110° 28′	moyenne.
pa^1 adjac...	111.56		112. 5	moyenne.
ph^1.....	69.37	sur a^1	69.32	moyenne.
a^1h^1 adjac...	137.40		137.40	
pe^1.....	136.18		136.32	moyenne.
pg^1.....	90. 0		»	
*e^1g^1.....	133.42		133.42	moyenne.
e^1e^1.....	92.36	sur p	92.29	
e^1e^1.....	87.24	sur g^1	87.21	moyenne.
$pd^{\frac{1}{2}}$.....	132.39		»	
pm.....	106.38	sur $d^{\frac{1}{2}}$	106.37	moyenne.
$d^{\frac{1}{2}}m$ adjac..	153.59		154.20	
$pb^{\frac{1}{2}}$ adjac...	107.56		107.54	
*pm.....	73.22	sur $b^{\frac{1}{2}}$	73.22	moyenne.
$b^{\frac{1}{2}}m$ adjac..	145.26		145.25	moyenne.
$h^1d^{\frac{1}{2}}$.....	142.12		»	
h^1e^1.....	104.35	sur $d^{\frac{1}{2}}$	»	
$b^{\frac{1}{2}}h^1$ adjac..	127.33		128. 3	
e^1h^1.....	75.25	sur $b^{\frac{1}{2}}$	75.53	
$e^1b^{\frac{1}{2}}$.....	127.52		127.40	
$g^1b^{\frac{1}{2}}$.....	124.28		124.35	moyenne.
g^1a^1.....	90. 0		»	
$b^{\frac{1}{2}}a^1$.....	145.32		145.33	
e^1m antér...	126.55		127. 5	moyenne.
ma^1.....	52.36	sur e^1	52.34	
e^1a^1.....	105.41		105.37	moyenne.
a^1m adjac...	127.24		127.30	
e^1m postér..	100.46		100.35	

La double réfraction est très-énergique. Le plan des axes

optiques est normal au plan de symétrie. La bissectrice *aiguë* est négative, perpendiculaire à la diagonale horizontale de la base, et elle fait, pour les rayons jaunes, des angles d'environ :

27° 16′ avec une normale à p;
96.52 avec une normale à h^1 antérieure;
40.41 avec une normale à a^1 postérieure [1].

La dispersion *horizontale* est assez marquée. La dispersion propre des axes optiques est assez notable, avec $\rho < \nu$. Leur écartement apparent est très-grand; on a trouvé dans l'huile, à 20 degrés C. :

$2H = 86° 12'$ ray. rouges; $87° 14'$ ray. bleus.

Tartrate de thallium et de soude, ou *sel de Seignette thallique*, $TlO, NaO, C^8H^4O^{10} + 8HO$. — Se prépare comme le sel de Seignette ordinaire, en saturant le bitartrate de thallium par du carbonate de soude, jusqu'à ce que la liqueur soit alcaline. Il cristallise avec une rare facilité en cristaux aussi volumineux que transparents. Densité : 2,580. Sa composition est la même que celle du tartrate double de potasse et de soude, comme l'indique la formule ci-dessus. Il s'effleurit rapidement à l'air, et il est soluble dans la moitié environ de son poids d'eau à 20 degrés. Une dissolution sursaturée de sel de Seignette ordinaire cristallise au contact du sel de Seignette thallique, et réciproquement une dissolution sursaturée de ce dernier cristallise brusquement au contact d'un fragment du premier. Ces expériences, qui, d'après M. Gernez, accusent l'isomorphisme, trouvent leur confirmation dans la mesure des angles, comme on va le voir; seulement l'orientation des axes optiques n'est pas celle des axes correspondants dans le sel de Seignette potassique, mais bien celle que l'on rencontre dans les cristaux du sel de Seignette ammoniacal.

Les combinaisons de formes habituellement observées

---

[1] *Voyez* le diagramme, *fig.* 12 *bis*.

sur nos cristaux sont : $m\,h^1\,h^3\,g^1\,p\,e^1\,b^{\frac{1}{2}}\,a_3$; $m\,h^1\,h^3\,g^1\,p\,e^1\,e^{\frac{1}{2}}\,b^{\frac{1}{2}}\,a_3$ (*fig.* 13, *Pl. II*); $m\,h^1\,h^3\,h^{\frac{13}{5}}\,g^1\,p\,e^1\,e^{\frac{1}{2}}\,b^{\frac{1}{2}}\,a_3$.

L'hémiédrie tétraédrique s'y manifeste par la troncature que l'hémioctaèdre $b^{\frac{1}{2}}$ opère sur l'arête basique supérieure *gauche* de la forme primitive, à l'exclusion de son arête droite, et par l'étendue plus grande à gauche qu'à droite des faces supérieures de l'octaèdre a_3. Un clivage assez net existe parallèlement à la base. Voici le tableau qui montre la comparaison des angles calculés avec les angles mesurés et avec ceux du sel de Seignette ammoniacal :

$b : h :: 1000 : 328,416 \quad D = 762,292 \quad d = 647,233.$

	Angles calculés.	Angles observés.	Angles du sel de Seignette ammoniacal.
mm	99° 20′	100° 20′ à 101° 10′	101° 4′
mh^3	162.40	162.48 à 163.50	162.54
$mh^{\frac{13}{5}}$ . . .	160.20	161. 0	»
mh^1	139.40	139.30 à 140.10	140.32
$mh^{\frac{13}{5}}$ . . .	119. 0 sur h^1	119.40	»
mh^3	116.40 sur h^1	116.30	118.10
* mg^1	130° 20′	130° 20′ net; 129° 50′	129° 28′
mg^1	49.40 sur m	49° 10′ à 50′	50.32
$h^1 h^{\frac{13}{5}}$ . . .	159.20	158.55	»
$h^{\frac{13}{5}} g^1$ . . .	110.40	110.10 à 25′	»
$h^1 h^3$	157. 0	156° 5′ à 157° 22′	157.38
$h^3 g^1$	113. 0	112.38 à 113.40	112.22
$h^3 g^1$	67. 0 sur h^1	66. 7 à 67.22	67.38
pe^1	156.42	156° 35′ à 38′	157.13
* $pe^{\frac{1}{2}}$	139.15	139.15 moyen.	139.58
pg^1	90. 0	»	90. 0
$e^1 g^1$	113.18	112.50	112.47
$e^{\frac{1}{2}} g^1$	130.45	129.15	130. 2

	Angles calculés.	Angles observés.	Angles du sel de Seignette ammoniacal.
$pb^{\frac{1}{2}}$....	146° 21′	146° 1′ moyen.	146° 32′
pm.....	90. 0	»	90. 0
$b^{\frac{1}{2}}m$....	123.39	»	123.28
pa_3.....	132.13	131.50	132.10
ph^3.....	90. 0	»	90. 0
a_3h^3....	137.47	»	137.50
h^1a_3....	132.59	»	133.14
$h^1b^{\frac{1}{2}}$....	114.59	»	115.12
h^1e^1....	90. 0	»	90. 0
$a_3b^{\frac{1}{2}}$...	162. 0	»	161.58
$b^{\frac{1}{2}}e^1$....	155. 1	»	154.48

Malgré leur beauté apparente, les cristaux sont légèrement tordus, ce qui ne permet pas de mesurer avec une très-grande exactitude les incidences des faces de la zone verticale. Leur éclat est légèrement adamantin; mais ils s'effleurissent à la simple chaleur des doigts, et, malgré leurs grandes dimensions, il n'a pas été possible de tailler les prismes nécessaires pour déterminer leurs indices principaux de réfraction. Les axes optiques sont compris dans un plan parallèle à h^1; leur bissectrice *aiguë* est négative et normale à la base. Leur dispersion, quoique notable, avec $\rho > \nu$, est beaucoup moindre que celle des sels de Seignette potassique ou ammoniacal. On a trouvé, pour leur écartement dans l'air, à 20 degrés C., dans trois plaques différentes :

	Ray. rouges.	Ray. bleus.
1° 2E =	76°20′	73°41′
2° »	75°49′	71°28′
3° »	76°47′	72°25′

Autre tartrate double, ou *nouveau sel de Seignette thallique*, $TlO, NaO, C^8H^4O^{10} + C^8H^4O^{10}, 2TlO$. — Redissous

dans l'eau, et abandonné à une évaporation lente, spontanée, le sel de Seignette thallique laisse fréquemment déposer des cristaux éclatants, complétement différents des précédents, par la forme, la densité et la composition. Ce nouveau sel est anhydre, inaltérable à l'air, même à la température de 120 degrés. Il a pour densité 4,145. En dissolution dans l'eau, il exerce sur la lumière polarisée une action sensiblement double de celle du précédent.

Relativement à sa composition, on peut considérer ce tartrate comme du sel de Seignette thallique dans lequel l'eau serait remplacée par 1 équivalent de tartrate neutre anhydre. Il se forme toujours au milieu d'une sorte de gangue cristalline, rayonnée, composée en grande partie de tartrate neutre de soude. L'équation suivante peut rendre compte de sa formation :

$$3(TlO,NaO,C^8H^4O^{10},8HO) = TlO,NaO,C^8H^4O^{10} + C^8H^4O^{10},2TlO + (NaO)^2,C^8H^4O^{10},4HO + 20HO.$$

Ajoutons qu'en redissolvant ce nouveau tartrate double, une partie du tartrate neutre de thallium se sépare quelquefois sous sa forme cristalline ordinaire.

Le nouveau sel appartient au système rhombique et peut être rapporté à un prisme rhomboïdal droit de 98°40′, très-voisin de celui du premier sel de Seignette thallique; mais ces deux prismes ont des hauteurs entièrement différentes et qu'on ne pourrait identifier qu'en attribuant à leurs modifications des symboles tout à fait inadmissibles. Les combinaisons de formes observées sur nos cristaux sont : $m\,h^1\,g^3\,a^1\,e^1\,b^{\frac{1}{2}}$; $m\,h^1\,g^3\,a^1\,a^{\frac{1}{2}}\,e^1\,e^{\frac{1}{2}}\,b^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 14, *Pl. II*). L'hémiédrie tétraédrique est nettement accusée par la prédominance des faces de l'octaèdre $b^{\frac{1}{2}}$ placées sur l'arête basique supérieure *droite* de la forme primitive, celles qui modifient l'arête gauche étant réduites à un très-petit triangle; c'est le contraire de ce qui a lieu dans le premier

sel de Seignette. Les cristaux se clivent nettement suivant h^1. Les dimensions de la forme primitive et les incidences calculées, comparées aux incidences obtenues directement, sont comprises dans le tableau suivant :

$b : h :: 1000 : 435,776$ D $= 758,514$ $d = 651,657$.

	Angles calculés.	Angles mesurés.
mm	98° 40′ en avant	98° 47′ moyenne.
* mh^1	139.20	139.20 moyenne.
mg^3 adjac....	160.52	161. 7 moyenne.
mg^3	79.32 sur h^1	79.40
$h^1 g^3$	120.12	120.10
$h^1 a^{\frac{1}{2}}$	143.13	»
$h^1 a^1$	123.46	123.46 moyenne.
$e^1 e^{\frac{1}{2}}$	160.55	»
* $mb^{\frac{1}{2}}$ adjac...	131.24	131.24 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$	82.48 sur m	82.27 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$	97.12 sur p	97. 6 moyenne.
$h^1 b^{\frac{1}{2}}$	120. 6	120. 7 moyenne.
$h^1 e^1$	90. 0	»
$b^{\frac{1}{2}} e^1$	149.54	149.50 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$	119.48 sur e^1	119.55 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}} a^1$	154.28	154.19
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$	128.56 sur a^1	128.41 moyenne.
$ma^{\frac{1}{2}}$	127.24	127.50 moyenne.
$mb^{\frac{1}{2}}$	95.43 sur $a^{\frac{1}{2}}$	95.16 moyenne.
$me^{\frac{1}{2}}$	60.33 sur $b^{\frac{1}{2}}$	60.30
$e^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$	144.50	144.52 moyenne.
$e^{\frac{1}{2}} m$ adjac...	119.27	119.30
$b^{\frac{1}{2}} m$	84.17 sur $e^{\frac{1}{2}}$	85. 0

Le plan des axes optiques est normal aux arêtes verticales $\frac{m}{m}$, et par conséquent perpendiculaire aux plans correspondants dans les deux sels de Seignette potassique et ammoniacal. La bissectrice *aiguë* est positive et parallèle à l'arête horizontale $\frac{a^1}{h^1}$. La dispersion des axes est beaucoup plus forte que dans les autres sels de Seignette, avec $\rho < \nu$. Leur écartement dans l'air a été trouvé à 16 degrés C. :

$2E = 71°20'$ ray. rouges; $75°40'$ ray. jaunes; $100°56'$ ray. bleus.

Tartrate de thallium et d'antimoine, ou *émétique thallique*, $Sb^2O^3, TlO, C^8H^4O^{10}, 2HO$. — Ce sel peut être obtenu en beaux cristaux octaédriques transparents, lorsqu'on a soin de les laisser grandir sous l'influence des variations de température du jour et de la nuit dans une dissolution saturée. Ces cristaux ont pour densité 3,990; ils conservent leur transparence à l'air, et perdent 33 pour 100 de leur poids à 120 degrés. Mais il est à remarquer que le même sel peut être obtenu par refroidissement d'une solution concentrée en cristaux opaques, très-petits, ne renfermant qu'un seul équivalent d'eau; car, à 120 degrés, ils ne perdent pas au delà de 20 pour 100 de leur poids.

L'émétique de thallium est deux à trois fois moins soluble que l'émétique ordinaire de potasse : une partie de ce sel exige en effet sensiblement 40 parties d'eau à la température de 22 degrés et 4,4 à 102 degrés. Les réactions chimiques qu'il présente avec les acides et les alcalis sont d'ailleurs analogues à celles que l'on obtient avec le tartre stibié.

Chauffé fortement dans un tube de verre, il se décompose et se convertit en une masse boursouflée, charbonneuse, renfermant des globules de thallium. Cette masse s'enflamme au contact de l'air pendant qu'elle est encore

chaude, et, projetée sur le sol, lance de grosses étincelles accompagnées d'épaisses fumées blanches d'oxyde d'antimoine.

Quant à son action sur l'économie animale, nous ne l'avons pas étudiée; mais il est assez probable qu'elle est plus énergique encore que celle de l'émétique ordinaire, puisque l'élément potasse, inoffensif, est remplacé par l'élément oxyde de thallium, très-vénéneux.

L'analyse de cet émétique n'est pas facile; d'abord parce que le dosage de l'antimoine lui-même n'est pas sans difficultés; ensuite, parce que son sulfure forme avec le sulfure de thallium un composé que l'on ne parvient pas à dédoubler par des épuisements successifs avec le sulfhydrate d'ammoniaque, bien que le sulfure d'antimoine soit soluble dans ce sulfhydrate, tandis que le sulfure de thallium y est insoluble. On n'a pu opérer la séparation complète qu'en oxydant tout le composé et faisant passer l'antimoine à l'état d'antimoniate d'oxyde d'antimoine insoluble. Enfin, l'iodure de thallium entraîne toujours, en se précipitant, une quantité notable d'antimoine. Pour purifier cet iodure, il faut le décomposer par l'acide sulfurique, dissoudre le sulfate formé, et, après neutralisation par l'ammoniaque, précipiter de nouveau le thallium à l'état d'iodure. Avec ces précautions, les poids trouvés correspondent à la formule indiquée,

$$Sb^2O^3, TlO, C^8H^4O^{10} + 2HO.$$

Si nous n'avions pas déterminé avec soin, et à plusieurs reprises, la quantité d'eau, nous aurions pu concevoir des doutes sur l'exactitude de la formule précédente, par sa comparaison avec celle qui représente l'émétique de potasse,

$$Sb^2O^3, KO, C^8H^4O^{10} + HO.$$

C'est qu'en effet les deux sels sont isomorphes *géométriquement*, bien qu'ils diffèrent complétement par leurs propriétés optiques. Nos cristaux se composent en général

d'un prisme rhomboïdal assez étroit, surmonté d'un octaèdre dominant à faces unies et miroitantes au-dessous duquel se trouve quelquefois un octaèdre plus aigu, dont les faces sont étroites et finement striées dans le sens horizontal. Ni l'une ni l'autre de ces formes ne présente d'hémiédrie (*fig.* 15, *Pl. II*). Le prisme primitif est excessivement voisin d'un prisme carré, et l'octaèdre dominant est si rapproché de l'octaèdre régulier, qu'on ne peut distinguer son arête culminante obtuse de son arête culminante aiguë que sur les cristaux les plus nets. Voici le tableau comparatif des incidences calculées et des incidences mesurées directement :

$b : h :: 1000 : 1420,117$ $D = 707,466$ $d = 706,746$.

	Angles calculés.	Angles mesurés.
mm	90° 3′ 30″ en avant	90° 2′ 30″ moyen.
mm	89.56.30 de côté	89.53.30 moyen.
$mb^{\frac{1}{2}}$ adjac...	160.36	160. 0
mb^{1} adjac...	144.51	144.50 moyenne.
mb^{1}	35. 9 sur b^{1}	35.19 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}}b^{1}$ adjac...	164.15	164.16
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$	38.48 au sommet	»
$b^{1}b^{1}$	70.18 au sommet	70.18
$b^{1}b^{\frac{1}{2}}$	125.27 sur m	125.24
$b^{1}b^{1}$	109.42 sur m	109.44
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$	141.12 sur m	»
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$	96.23 en avant	»
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$	96.16 de côté	»
* $b^{1}b^{1}$	109.24 en avant	109.24 moyenne.
* $b^{1}b^{1}$	109.19 de côté	109.19 moyenne.

A la température ordinaire de 15 à 20 degrés C., les axes optiques sont entièrement réunis, pour toutes les couleurs du spectre; mais si l'on chauffe les cristaux jusque vers

70 degrés C., on voit ces axes se séparer d'une quantité notable (20 à 25 degrés), dans le plan qui passe par les grandes diagonales des bases du prisme primitif [1]. Leur bissectrice *aiguë* est négative et parallèle à l'arête verticale $\frac{m}{m}$. Leur dispersion est inappréciable.

Paratartrate neutre de thallium, $2TlO,C^8H^4O^{10}$. — Préparé en neutralisant directement l'acide paratartrique par le carbonate de thallium jusqu'à ce que la liqueur soit neutre ou plutôt alcaline, le paratartrate de thallium participe un peu de la couleur légèrement jaunâtre du carbonate employé. Mais par des cristallisations répétées, on finit par l'obtenir en beaux cristaux incolores. Sa densité est 4,659, ou à peu près identique à celle du tartrate neutre; sa solubilité, un peu moindre que celle du même tartrate : une partie exige, pour se dissoudre, 7,5 parties d'eau à 15 degrés. Ce sel nous avait constamment présenté le même aspect, la même forme prismatique, lorsqu'un jour nous observâmes qu'une minime quantité de potasse ajoutée à sa dissolution provoquait la formation de deux espèces de cristaux aussi différents par la forme que par la couleur et l'éclat. Les uns, semblables à ceux que nous avions toujours obtenus jusqu'alors, étaient plus blancs; les autres, plus colorés, avaient des faces plus brillantes, des arêtes plus vives, et étaient doués d'un degré remarquable de réfringence. Une étude attentive de cette particularité nous a conduits à reconnaître que le paratartrate neutre pouvait, en effet, cristalliser sous deux formes distinctes.

Paratartrate régulier. — L'un de ces paratartrates, que nous appellerons *régulier,* parce qu'il faut des mesures précises pour reconnaître qu'il n'appartient pas au système rhombique, a en effet pour forme primitive un prisme rhomboïdal oblique, dont la base fait avec les faces latérales un

---

(1) Cette orientation est celle que j'ai reconnue dans l'émétique de rubidium, dont les axes optiques sont d'ailleurs très-écartés. Dx.

angle de 90°11′. Par suite de l'extension très-inégale que les faces prennent alternativement les unes aux dépens des autres, les cristaux offrent des aspects variés. Les principales combinaisons de formes que nous avons obtenues sont: $m\,o^1\,a^1$, présentant un octaèdre à base rectangulaire; $m\,h^1\,p\,a^1$ (*fig.* 16); $m\,h^3\,h^1\,p\,o^1\,a^1$ (*fig.* 17); $m\,h^1\,p\,o^1\,a^1\,d^{\frac{1}{2}}\,b^{\frac{1}{2}}$; $m\,h^3\,h^1\,p\,o^1\,a^1\,d^{\frac{1}{2}}\,b^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 18); $m\,p\,o^1\,a^1\,d^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 19, *Pl. II*). Les modifications $d^{\frac{1}{2}}$ et $b^{\frac{1}{2}}$ n'existent quelquefois que d'un seul côté de la base primitive (*fig.* 18); mais d'autres fois elles se présentent des deux côtés, quoique peut-être avec un développement inégal (*fig.* 19); elles paraissent donc offrir une tendance à l'hémiédrie régulière. Il existe un clivage très-facile parallèlement à a^1. Le tableau ci-dessous donne les incidences calculées et les incidences mesurées directement :

$b : h :: 1000 : 438,8413$ D $= 565,9186$ $d = 824,4712$.

Angle plan de la base.....	68° 55′ 56″
Angle plan des faces latérales.....	90.16.24
Obliquité du prisme primitif.....	90.20. 0

	Angles calculés.	Angles mesurés.
mm.....	68° 56′ en avant	»
mh^3.....	160.32	160° 40′
*mh^1.....	124.28	124.28 net. 124.48 moyenne.
mm.....	111. 4 de côté	110.32 moyenne.
h^3h^1.....	143.56	143.57
po^1.....	152. 3	152. 3 152. 0 moyenne.
ph^1.....	90.20 sur o^1	90.19 moyenne.
*o^1h^1 adjac...	118.17	118.17 moyenne.
pa^1 adjac....	151.54	151.51 152. 6 moyenne.
ph^1.....	89.40 sur a^1	89.53 moyenne.
*a^1h^1 adjac...	117.46	117.46 moyenne.
o^1a^1.....	123.57 sur p	123.55 net.

	Angles calculés.	Angles mesurés.
$pd^{\frac{1}{2}}$	136° 51′	»
pm	90.11 sur $d^{\frac{1}{2}}$	90° 22′ moyenne.
$d^{\frac{1}{2}}m$	133.20	133.14 moyenne.
$pb^{\frac{1}{2}}$ adjac...	136.40	»
pm	89.49 sur $b^{\frac{1}{2}}$	89.53 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}}m$ adjac...	133. 9	133.16 moyenne.
$h^1d^{\frac{1}{2}}$	113. 2	113. 1 net. 113. 5 moyenne.
$h^1b^{\frac{1}{2}}$	67.25 sur $d^{\frac{1}{2}}$	67.17 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}}h^1$ adjac...	112.35	112.42 moyenne.
$d^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ adjac..	134.23	134.10 moyenne.
$d^{\frac{1}{2}}o^1$	145.40	146. 4
$b^{\frac{1}{2}}a^1$	145.33	145° 44′ à 52′
mo^1 adjac....	105.33	»
ma^1 adjac....	105.17	105.13

Les axes optiques sont situés dans le plan de symétrie. Leur bissectrice *aiguë* est positive, et sa direction, indiquée sur le diagramme (*fig.* 19 *bis*), fait des angles d'environ :

94° 56′ avec une normale à p
5° 16′ avec une normale à h^1 antérieure } ray. jaunes.
123° 2′ avec une normale à a^1 postérieure

La dispersion *inclinée* est très-marquée, et elle se manifeste par la forme différente que présentent les anneaux des deux systèmes et par la disposition dissymétrique des couleurs qui bordent leurs hyperboles. La dispersion des axes est faible, avec $\rho > \nu$. L'écartement des axes est très-grand. Mesuré sur des lames normales à chacune des bissectrices *aiguë* et *obtuse*, il a fourni :

Bissect. aiguë.	Bissect. obtuse.
$2H_a = 118° 31'$	$2H_o = 123° 49' 30''$, ray. rouges;
$2H_a = 118° 16'$	$2H_o = 124° 2'$, ray. jaunes.

On en conclut pour l'angle réel et pour l'indice moyen :

$2V = 88^\circ 30'$ $\beta = 1,80$ ray. rouges;
$2V = 88^\circ 22'$ $\beta = 1,81$ ray. jaunes.

Paratartrate irrégulier. — L'autre paratartrate, l'*irrégulier,* appartient aussi au système clinorhombique; mais, par ses incidences comme par ses dimensions, sa forme primitive est entièrement incompatible avec celle du premier. Le plus ordinairement, les cristaux présentent la combinaison $m\, g^1\, p\, b^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 20); nous avons en outre observé, $m\, g^1\, p\, o^{\frac{1}{2}}\, a^1\, a^{\frac{1}{2}}\, b^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 21); $m\, g^1\, p\, a^1\, a^{\frac{2}{3}}\, a^{\frac{1}{2}}\, a_3$ (*fig.* 22, *Pl. II*). Un clivage très-net a lieu parallèlement à la base. Voici les dimensions de la forme primitive et le tableau comparatif des angles calculés avec les angles mesurés :

$b : h :: 1000 : 834,965$ $D = 644,609$ $d = 764,518.$

Angle plan de la base.....	80° 16′ 22″
Angle plan des faces latérales.....	95. 9.36
Obliquité du prisme primitif.....	96.45. 0

	Angles calculés.	Angles mesurés.
*mm.....	80° 40′ en avant	80° 40′ moyenne.
mg^1.....	139.40	139.40
mm.....	99.20 sur g^1	99.30
$po^{\frac{1}{2}}$ adjac....	120. 5	119.13
$pa^{\frac{1}{2}}$.....	71. 5 sur $o^{\frac{1}{2}}$	71. 8 moyenne.
$pa^{\frac{2}{3}}$.....	63.36 sur $o^{\frac{1}{2}}$	63. 0 moyenne.
pa^1.....	51.13 sur $o^{\frac{1}{2}}$	50.38 moyenne.
$o^{\frac{1}{2}}a^{\frac{1}{2}}$ adjac...	131. 0	132. 0
pa^1 adjac....	128.47	128.46
$pa^{\frac{2}{3}}$.....	116.24 sur a^1	»
$pa^{\frac{1}{2}}$.....	108.55 sur a^1	108.21

	Angles calculés.	Angles mesurés.
*pm antér....	94° 22′	94° 22′ moyenne.
*$pb^{\frac{1}{2}}$ adjac....	117.23	117.23 moyenne.
pm.....	85.38 sur $b^{\frac{1}{2}}$	85.40 moyenne.
$pb^{\frac{1}{2}}$.....	62.37 sur m	62.50 moyenne.
pa_3.....	106.25	»
$g^1 b^{\frac{1}{2}}$.....	132.45	132.40 moyenne.
$g^1 a^1$.....	90. 0	»
$b^{\frac{1}{2}} a^1$.....	137.15	137.40
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$.....	94.30 sur a^1	94.33 moyenne.
$g^1 a_3$.....	119.18	»
$g^1 a^{\frac{1}{2}}$.....	90. 0	»
$a_3 a^{\frac{1}{2}}$.....	150.42	150° 50′ à 151°
$a_3 a_3$.....	121.24 sur $a^{\frac{1}{2}}$	»
$mo^{\frac{1}{2}}$ adjac...	126.28	126° 58′ moyenne.
ma_3 adjac...	151.51	151.52 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}} a_3$ adjac...	159. 8	159.20

$$a_3 = (b^1 b^{\frac{1}{3}} h^1).$$

Les cristaux ont un éclat adamantin; la double réfraction y est très-énergique; le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie; la bissectrice *aiguë* est positive; sa direction, indiquée sur le diagramme (*fig.* 22 *bis*), fait des angles d'environ :

Ray. rouges.	Ray. jaunes.	Ray. bleus.
110° 10′	110° 16′	110° 44′ avec une normale à p;
58° 57′	59° 3′	59° 31′ avec une normale à a^1 postér.

La dispersion *inclinée* se manifeste par une différence dans la forme des anneaux des deux systèmes, et dans la vivacité des couleurs disposées suivant le même ordre autour des deux hyperboles. La dispersion propre des axes

est faible, avec $\rho > \nu$; leur écartement est très-grand; on a trouvé pour sa valeur dans l'huile, à 20 degrés C.,

$$2H_a = 106^\circ 58' \text{ ray. rouges; } 106^\circ 33' \text{ ray. bleus.}$$

Autour de la bissectrice *obtuse*, l'angle apparent dans l'huile est d'environ 150 degrés pour les rayons rouges (1).

La solubilité du paratartrate irrégulier, sa facilité à cristalliser, ont été trouvées très-sensiblement les mêmes que les propriétés analogues du sel régulier. Toutefois, d'après les nombreux exemples de cristallisation que nous avons eus sous les yeux, nous sommes portés à penser que la dernière forme est moins stable que la première, et probablement un peu plus soluble.

Les deux paratartrates ont d'ailleurs exactement la même composition chimique et la même densité 4,658; ils ne renferment pas d'eau de cristallisation, sont dépourvus tous deux de pouvoir rotatoire, et précipitent par le sulfate de chaux. Ils conservent leur transparence jusqu'à la température de 120 degrés; vers 165 degrés, ils commencent à fondre, et bientôt se décomposent. Enfin tous les deux prennent naissance dans la même dissolution, en quantité plus ou moins grande, de façon qu'ils constituent un véritable cas de *dimorphisme*.

Nous avons pu obtenir l'une des deux formes à volonté, en plaçant un cristal de l'une d'elles dans une solution sursaturée de l'autre, avec les précautions indiquées par M. Gernez dans ses belles recherches sur la cristallisation des dissolutions sursaturées. Ainsi, qu'on fasse bouillir un quart d'heure une dissolution sursaturée de paratartrate irrégulier, puis qu'on y introduise un cristal régulier, en ayant soin d'incliner le col du ballon qui la ren-

---

(1) Comme on le verra à la suite de ce Mémoire, le paratartrate de potasse cristallise aussi en prisme rhomboïdal oblique; mais ses caractères géométriques et optiques sont entièrement différents de ceux des deux paratartrates de thallium.

ferme, de manière à éviter la chute dans cette dissolution des poussières du laboratoire, et l'on verra ce cristal grossir peu à peu, puis d'autres cristaux de même forme prendre naissance et s'accroître tout autour. Mêmes résultats avec une solution sursaturée de paratartrate régulier, dans laquelle on aura semé un cristal irrégulier. Chose remarquable, dans une liqueur qui paraît limpide et incolore, les cristaux irréguliers sont toujours plus colorés que les cristaux réguliers, de façon qu'à simple vue, par cette seule différence de coloration et même sans se préoccuper de la forme, qui, elle aussi, est pourtant bien caractéristique, il est facile de reconnaître et de séparer les deux variétés.

Oxalates de thallium.

L'étude de ces sels est remarquable par les nouveaux faits qu'elle présente à l'appui des rapports intimes qui existent entre le thallium et les métaux alcalins, tout en fournissant des caractères qui rappellent les analogies du bizarre métal avec les métaux lourds.

L'acide oxalique, en effet, forme avec le protoxyde de thallium, non pas seulement deux [1], mais trois sels parfaitement distincts à 1, 2 et 4 équivalents d'acide, analogues aux sels correspondants de potasse. Mais, à l'inverse des oxalates alcalins, dont la solubilité diminue à mesure que la proportion d'acide augmente, les sels de thallium deviennent de plus en plus solubles, ainsi que le font en général les oxalates peu solubles.

Oxalate neutre, TlO, C^2O^3. — Ce sel, tout à fait neutre au papier de tournesol, lorsqu'il est pur, est peu soluble dans l'eau. Une partie exige, pour se dissoudre, 68 parties d'eau à 15 degrés et 11 parties d'eau bouillante. Sa densité est très-grande : 6,310. Lorsqu'on le chauffe de ma-

---

[1] L'oxalate neutre et le bioxalate ont été étudiés d'abord par M. Kuhlmann fils.

nière à élever graduellement et uniformément sa température, on peut le décomposer si bien, qu'il ne reste pour ainsi dire que du thallium pur avec des traces d'oxyde. Sa composition est celle de l'oxalate neutre de plomb.

Les cristaux, très-petits et aplatis suivant la base du prisme primitif, appartiennent au système clinorhombique; mais ils n'ont aucun rapport avec ceux des oxalates neutres de potasse ou d'ammoniaque connus jusqu'ici. Ils affectent tantôt la forme d'un parallélipipède oblique *mp*, simulant un rhomboèdre aigu, tantôt celle du parallélipipède tronqué sur son arête verticale aiguë et sur ses angles solides aigus, mh^1pa^1 (*fig.* 23, *Pl. III*). Ils se clivent très-facilement suivant la base.

Les dimensions de la forme primitive et les incidences calculées comparées aux incidences observées sont contenues dans le tableau suivant :

$b : h :: 1000 : 1478,638$ $\quad D = 659,965$ $\quad d = 751,296.$

Angle plan de la base.....	82° 35′ 40″
Angle plan des faces latérales.....	96.54.41
Obliquité du prisme primitif.....	99.13. 0

	Angles calculés.	Angles mesurés.
mm.....	83° 20′ en avant	83° 50′ moyenne.
**mh*¹.....	131.40	131.40
**ph*¹.....	99.13	99.13 moyenne.
*pa*¹.....	70.35 sur *h*¹	70.41 moyenne.
**pa*¹ adjac....	109.25	109.25 moyenne.
*h*¹*a*¹ adjac....	151.22	»
pm antér....	96. 7	96. 0
pm postér...	83.53	83.56 moyenne.
*a*¹*m* adjac...	125.42	125.45 moyenne.

Le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie; la double réfraction est très-énergique; les axes paraissent très-écartés, et à travers des lames très-minces de clivage, on n'aperçoit, dans l'air comme dans l'huile,

qu'un seul système d'anneaux. L'une des bissectrices s'incline fortement vers a^1, en faisant, avec la diagonale inclinée de la base, un angle aigu qui n'a pu être déterminé à cause de la fragilité des cristaux.

Bioxalates. — Il existe deux bioxalates différents par la quantité d'eau qu'ils renferment et par la forme qu'ils affectent.

Bioxalate hydraté, $TlO, HO, (C^2O^3)^2 + HO$. — Les cristaux de ce sel, tout à fait transparents, ont pour densité 3,971 ; ils perdent 1 équivalent d'eau à 100 degrés ; ils commencent même à abandonner de l'eau lentement à la température de 30 à 40 degrés, en devenant peu à peu opaques. Quant au second équivalent, ils ne le perdent que vers 195 degrés, en se décomposant partiellement et se transformant en oxalate neutre, si la température est convenablement modérée. Ces cristaux sont solubles dans 19 fois leur poids d'eau à 15 degrés, soit 3,5 fois plus solubles que l'oxalate neutre, et dans moins de leur poids d'eau bouillante.

Ils appartiennent au système clinorhombique ; mais la forme primitive est sans analogie avec celle du bioxalate de potasse connu. Ils se présentent sous des aspects assez variés, par suite du développement très-inégal des mêmes faces sur les divers échantillons, et ils offrent un assez grand nombre de combinaisons, dont les principales sont : mg^3pe^1x (*fig.* 24) ; $mh^1g^3pe^1x$ (*fig.* 25) ; $mh^1g^3po^6e^3e^1xyz$ (*fig.* 26, *Pl. III*). Les faces e^1 et x prennent souvent une telle étendue, que la base se trouve réduite à un filet très-mince. Cette base est généralement éclatante. Les faces m et g^3 portent de légères stries verticales qui leur donnent un éclat soyeux ; les faces e^1, x, y sont striées parallèlement à leur intersection mutuelle et parfois assez ternes. Les cristaux se clivent facilement suivant h^1. Le tableau suivant renferme les dimensions de la forme primitive et les incidences calculées comparées aux incidences observées directement.

$b : h :: 1000 : 1077,014$ $D = 869,162$ $d = 494,537$.

Angle plan de la base.....	120° 43′ 22″
Angle plan des faces latérales.....	91.53.41
Obliquité du prisme primitif.....	93.50. 0

	Angles calculés.	Angles mesurés.
*mm.....	120° 50′ en avant	120° 50′ moyenne.
mh^1.....	150.25	149.50 environ.
mg^3 adjac...	160.57	160° 22′ à 40′
g^3g^3.....	82.44 sur h^1	82° 5′ à 83° 20′
po^6.....	160.32	160° 55′
*ph^1.....	93.50 sur o^6	93.50
o^6h^1.....	113.18	113. 0
pe^3.....	157.36	157° 30′ à 55′
*pe^1.....	128.58	128° 58′ moyenne.
e^3e^1 adjac....	151.22	151.20
e^3e^1.....	106.34 sur p	106.25
e^1e^1.....	77.56 sur p	77.54 moyenne.
pm antér....	93.20	93° 37′ à 40′
pm postér...	86.40	86° 34′
pg^3 antér....	92.32	92.52
pz.....	150.39	150.40
pg^3 postér...	87.28	87.20
px.....	127. 8	127.12
py.....	123.35	123.40
e^3h^1 antér...	93.33	94. 0
zh^1.....	74.40 sur e^3	74.55
e^3z.....	161. 7	161.14
e^3h^1 postér...	86.27	85.56
zh^1 adjac....	105.20	105. 7
e^1h^1 antér...	92.25	92.32 moyenne.
xh^1.....	79.27 sur e^1	79.23 moyenne.
yh^1.....	67.28 sur e^1	67.34
e^1x.....	167. 2	166.51 moyenne.
e^1y.....	155. 3	155. 3 moyenne.
xy.....	168. 1	168. 6 moyenne.
e^1m antér...	114.52	113.20 environ.

$$x = (b^{\frac{1}{5}} d^{\frac{1}{7}} g^{\frac{1}{6}}); \quad z = (b^1 d^{\frac{1}{3}} g^{\frac{1}{6}}); \quad y = (b^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{4}} g^{\frac{1}{3}}).$$

La double réfraction est très-énergique; le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie; la bissectrice *aiguë* est positive; sa direction, indiquée sur le diagramme (*fig.* 26 *bis, Pl. III*) fait des angles d'environ :

Avec une normale à p;	Avec une normale à h^1 antér.	
75° 46′	10° 24′	ray. rouges;
76° 12′	9° 58′	ray. bleus.

La dispersion *inclinée* est donc assez faible, puisqu'il n'y a qu'un écart d'environ 0° 26′ entre la bissectrice des axes rouges et la bissectrice des axes bleus. Au microscope polarisant, elle se manifeste seulement par une différence dans la forme des anneaux des deux systèmes.

La dispersion *propre* des axes est au contraire forte, avec $\rho < \nu$; leur écartement apparent dans l'air a été trouvé à 14 degrés C. :

$$2E = 106^\circ\, 5' \text{ ray. rouges; } 109^\circ\, 45' \text{ ray. bleus.}$$

Bioxalate anhydre, $TlO, HO\,(C^2O^3)^2$. — Le bioxalate hydraté se forme constamment lorsqu'on nourrit les cristaux au sein de dissolutions saturées par des variations faibles de température. Mais si l'on fait refondre ce sel, on obtient, par simple refroidissement de la dissolution, des cristaux qui n'ont ni la même composition, ni la même forme que les précédents. Ils sont généralement blancs, peu transparents, et ne contiennent qu'un seul équivalent d'eau, comme le montre la formule.

Leur forme primitive est un prisme rhomboïdal oblique, incompatible avec la forme du bioxalate correspondant de potasse décrit par M. Marignac (1). Ils se présentent soit en lames hexagonales simples, mg^1p, soit en prismes très-aplatis suivant leur base, et offrant la combinaison, mg^1

(1) *Recherches sur la forme cristalline de quelques composés chimiques;* Genève, 1855.

$p\,d^{\frac{1}{2}}\,b^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 27, *Pl. III*). Il existe un clivage facile, parallèlement à la base. Les dimensions de la forme primitive et les diverses incidences sont :

$b : h :: 1000 : 1164,33$ $\quad D = 711,781$ $\quad d = 702,402.$

Angle plan de la base.....	90° 45′ 36″
Angle plan des faces latérales.....	92.58.22
Obliquité du prisme primitif.....	94.14. 0

	Angles calculés.	Angles mesurés.
mm.....	90° 55′ en avant	90° 30′ moyenne.
mg^1 adjac...	134.32.30″	134.25 moyenne.
*$g^1 m$.....	45.27.30″ sur m	45° 27′ 30″ moy.
$pd^{\frac{1}{2}}$.....	115.48	115.50
*pm.....	93. 1 sur $d^{\frac{1}{2}}$	93. 1 moyenne.
$d^{\frac{1}{2}} m$.....	157.13	157. 5
$pb^{\frac{1}{2}}$.....	69.18 sur m	69.14
*$pb^{\frac{1}{2}}$ adjac....	110.42	110.42 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}} m$ adjac...	156.17	156.15
pm.....	86.59 sur $b^{\frac{1}{2}}$	86.50 moyenne.
$pd^{\frac{1}{2}}$.....	64.12 sur m	64. 5
$g^1 d^{\frac{1}{2}}$.....	129.14	129.17
$d^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{2}}$ adjac...	101.32	»
$g^1 b^{\frac{1}{2}}$.....	131. 5	131.13 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$ adjac...	97.50	»

Les cristaux ne sont transparents que par places, et la base offre un éclat nacré. La double réfraction est très-énergique; le plan des axes optiques est normal au plan de symétrie et presque perpendiculaire à la base. La bissectrice *aiguë* est positive et perpendiculaire à la diagonale horizontale de la base; elle s'incline légèrement vers l'angle

postérieur de cette face, et elle fait, avec la normale à sa diagonale inclinée, un angle de 3 à 4 degrés. La dispersion *horizontale* est notable; la dispersion propre des axes est au contraire faible, avec $\rho > \nu$. L'écartement apparent dans l'air a été trouvé approximativement, à travers des lames de clivage, et à 18 degrés C. :

$$2E = 74^\circ 5' \text{ ray. rouges; } 73^\circ 35' \text{ ray. bleus.}$$

Quadroxalate, $TlO,(C^2O^3)^4 + 7HO$. — On obtient ce sel en faisant dissoudre ensemble du carbonate de thallium ou l'un des oxalates précédemment décrits avec 4, 3, ou 2 proportions d'acide oxalique. Les cristaux obtenus sont d'autant plus gros, plus nettement formés, plus transparents, qu'ils ont été plus longtemps soumis à la méthode d'accroissement dont nous avons parlé. Ils sont notablement plus solubles que les cristaux de bioxalate. En effet ils n'exigent, pour se dissoudre, que 1,3 fois leur poids d'eau à 23 degrés. Leur densité est représentée par le nombre 2,921.

Il n'est pas facile, ou plutôt il n'est pas possible, de déterminer exactement la quantité d'eau de cristallisation qu'ils contiennent par une simple dessiccation ; car à 120 degrés et même à 100 degrés, à la longue, l'acide oxalique est entraîné partiellement par la vapeur aqueuse. Dans le vide, d'ailleurs, et en présence de chaux vive mélangée de potasse caustique, 10 grammes de ce quadroxalate n'ont rien perdu pendant 24 heures à la température de 18 degrés. C'est donc en dosant le thallium et l'acide oxalique, et en déterminant l'eau et le carbone du sel que nous avons pu arriver à la formule donnée plus haut. Nous devons faire observer que, pour obtenir des résultats toujours concordants, il est nécessaire d'opérer sur des cristaux parfaitement définis de quadroxalate, et non sur un mélange de ce sel et de bioxalate qui se produit fréquemment quand on redissout du quadroxalate pur.

On remarquera que ce sel a une composition identique

à celle du quadroxalate de potasse ; il est aussi géométriquement isomorphe avec lui, et appartient au système du prisme doublement oblique. L'aspect des cristaux, comme celui du quadroxalate de potasse, varie beaucoup avec les échantillons, mais surtout avec les circonstances qui ont présidé à leur formation. Les principales combinaisons de formes que nous avons observées sont : $mtg^1pa^1b^1x$ (*fig.* 28); $mth^1g^2g^1pa^1b^1c^1x$ (*fig.* 29); $mtg^1pa^1d^1b^1c^1yx$ (*fig.* 30, *Pl. III*). Les cristaux qui se rapprochent du type représenté *fig.* 30 sont quelquefois fortement aplatis parallèlement aux faces x, qui, par leur prédominance, font alors disparaître les faces m et réduisent à des bandes étroites les faces b^1, p, t. Il existe des clivages nets suivant les faces m, p, et b^1. Dans le sel correspondant de potasse, les clivages parallèles à m et à b^1 sont un peu plus nets que celui qui a lieu parallèlement à p.

Le tableau suivant comprend les dimensions de la forme primitive et les incidences calculées, comparées aux incidences mesurées directement et à celles du quadroxalate de potasse (1) :

---

(1) Dans le supplément au *Handbuch der krystallographischen Chemie* de M. Rammelsberg (1857), voici les lettres par lesquelles sont désignées les formes du quadroxalate de potasse correspondantes à celles qui ont été reconnues dans le quadroxalate de thallium :

quadroxalate de potasse....	c;	q';	q;	q_2;	b;	a;	o''';	r';	p;	$o^1/_2$;	$o'''/_2$.
» de thallium...	m;	h^1;	g^1;	g^2;	t;	p;	a^1;	c^1;	b^1;	y;	x.

Outre ces formes communes aux deux sels, M. Rammelsberg cite encore dans le quadroxalate de potasse : $q'_2 = h^2$; $o' = o^1$; $o'' = i^1$; $p' = f^1$; ${}^3p' = f^{\frac{1}{3}}$; de notre côté, nous avons trouvé dans ce sel la face nouvelle $b^{\frac{1}{2}}$.

$b : c : h :: 1000 : 1463,514 : 862,556$ $D = 920,885$;
$d = 850,362$.

Angle plan de la base...	94° 53′ 40″	autour de l'angle solide antér.
Angle plan de la face *m*.	100.20.16	
Angle plan de la face *t*..	96.59.18	
Angle plan de la diagonale inclinée avec le côté *b*.	59. 1.47	
Angle plan de la diagonale inclinée avec le côté *c*.	35.51.53	

	Angles calculés.	Angles observés.	Quadroxalate de potasse (Rammelsberg).
* *mt*.....	96° 18′ sur h^1	96° 18′ moy.	95° 40′
mh^1.....	147.30	148.45	148. 4
h^1t.....	128.48	127. 4	127.37
mg^2.....	58.14 sur *t*	58. 2 moy.	56.50
mg^1.....	36.33 sur *t*	35.18	35.25
tg^2.....	141.56	142. 0 moy.	141.10
g^2g^1.....	158.19	158.16 moy.	158.35
tg^1.....	120.15 sur g^2	120. 3 moy.	119.45
h^1g^2.....	90.44 sur *t*	91.40	88.47
h^1g^1.....	69. 3 sur *t*	68.44	67.22
* mg^1 adjac..	143.27	143.27 moy.	144.35
mg^2.....	121.46 sur g^1	121.51 moy.	123.10
h^1g^1.....	110.57 sur *m*	111. 5	112.38
tg^1.....	59.45 sur *m*	59.41 moy.	60.15
mt.....	83.42 sur g^1	84.13 moy.	84.28
tg^2.....	38. 4 sur g^1	38. 0 moy.	38.50
ph^1 antér...	102.19	»	105.28
pa^1 adjac. .	125.54	126. 7 moy.	123.14
a^1h^1 adjac .	131.47	»	131.18
pg^1 droit ..	89.38	89.10	87.23
pg^1 gauche.	90.22	90.33 moy.	92.37
pg^2 antér...	94.27	»	93.13
pd^1.....	143. 0	142.30	»
* *pm* antér. .	98. 2	98. 2 moy.	101.10
d^1m.....	135. 2	134.50	»
pc^1.....	43.45 sur *m*	42.25	46.23

	Angles calculés.		Angles observés.		Quadroxalate de potasse (Rammelsberg).
mc^1.....	125° 43′		125° 13′		125° 13′
pc^1 adjac...	136.15		»		133.37
pm.....	81.58	sur c^1	82. 4	moy.	78.50
* pt antér...	101. 4		101. 4	moy.	102.14
pb^1.....	33. 0	sur t	33° à 33° 20′		33.28
tb^1 adjac...	111.56		111° 43′ à 112°		111.14
* pb^1 adjac...	147. 0		147° 0′	moy.	146.32
pt.....	78.56	sur b^1	78.41	moy.	77.46
tb^1.....	68. 4	sur p	68. 8	moy.	68.46
py adjac...	113.49		114.10		111.15
px adjac...	109.33		109.33	moy.	105.55
b^1g^1 adjac..	106.36		107. 5		108.52
b^1c^1.....	50.22	sur g^1	50. 0		53.10
g^1c^1 adjac..	123.46		122.54	envir.	124.17
g^1x.....	123.20		122.36	envir.	124.44
g^1y.....	93. 3	sur x	92.20	envir.	93. 0
xy.....	149.43		149.15		148.16
b^1m antér.	94. 5		94.27	moy.	97.24
b^1x.....	61. 8	sur m	60. 0	envir.	65. 0
mx adjac...	147. 3		146.52	moy.	147.36
ma^1.....	126.21	sur x	126.25		125.50
xa^1 adjac..	159.18		159.30		158.14
mb^1.....	85.55	sur a^1	85.58	moy.	82.36
ma^1.....	53.39	sur b^1	53.17		54.10
mx.....	32.57	sur b^1	33. 0	moy.	32.24
b^1a^1 adjac..	139.34		139.45		136.46
b^1x.....	118.52	sur a^1	118.40		115. 0
b^1a^1.....	40.26	sur x	41. 0		43.14
ty.....	131.31		131.30		131.33
ta^1.....	111.54		111° 45′ à 112°		111.22
ya^1.....	160.23		160.20		159.49
tc^1.....	85.22	sur a^1	85.26		84. 4
yc^1.....	133.51	sur a^1	133.50		132.31
a^1c^1 adjac..	153.28		153.46		152.42
tx adjac...	107.28		107.40		106.38

$$y = \left(b^1 c^{\frac{1}{2}} h^1\right), \quad x = \left(c^1 b^{\frac{1}{2}} h^1\right).$$

La double réfraction est très-énergique, comme dans le quadroxalate de potasse. Le plan des axes optiques s'éloigne peu d'un plan normal à la base; sa trace sur cette face fait un angle de 15° à 20° avec l'arête $\frac{p}{g^1}$ située à gauche, et un angle de 129° 8′ à 124° 8′ avec l'arête antérieure $\frac{p}{m}$. A travers des lames très-minces, clivées parallèlement à p, on ne voit dans l'air qu'un seul système d'anneaux très-serrés; mais, dans l'huile, les deux systèmes deviennent visibles, et ils sont situés du même côté de la normale au clivage. La dispersion propre des axes est notable, avec $\rho < \nu$. La dispersion particulière aux cristaux du système triclinique est aussi très-sensible. La bissectrice *aiguë* est négative et fortement oblique à la base; la fragilité des cristaux ne permettant pas de se procurer des plaques qui lui soient normales, on n'obtient avec les lames de clivage, pour l'écartement apparent des axes dans l'huile, que la valeur approximative :

$$2H = 47° 48' \text{ ray. rouges; } 49° 59' \text{ ray. bleus.}$$

Dans le quadroxalate de potasse, la bissectrice paraît encore plus oblique à la base, et à travers cette face on n'aperçoit qu'un seul système d'anneaux très-excentré.

Picrate de thallium, $TlO, C^{12}H^2(AzO^4)^3O$. — Le sel résultant de la neutralisation directe de l'acide picrique par le carbonate de thallium se présente sous la forme d'aiguilles longues, fines et soyeuses, de couleur jaune foncée, quand elles se sont produites par simple refroidissement de liqueurs saturées. C'est ce sel qui a été préparé et analysé pour la première fois par M. Fréd. Kuhlmann fils.

Mais lorsque les liqueurs où se sont formées les aiguilles jaunes sont soumises pendant quelques semaines à des variations successives de température de 15 à 50 degrés,

ces aiguilles se transforment graduellement en beaux cristaux transparents de couleur rouge-vermillon, dont la forme cristalline est aisément déterminable (1).

Les deux sels, en apparence très-dissemblables par la forme et la couleur, sont pourtant identiques sous le rapport de la composition chimique, et par conséquent ne diffèrent en réalité que par un arrangement physique moléculaire. En effet, d'abord, l'un et l'autre peuvent être chauffés jusqu'à 150 degrés sans perdre sensiblement de leur poids (2) : le sel jaune n'éprouve aucune modification dans sa couleur à cette température, tandis que le sel rouge passe au jaune orangé et finalement à la couleur jaune foncé du premier ; ensuite, la poussière du sel rouge est jaune orangé ; enfin, ce sel reprend cette même couleur jaune lorsqu'on le chauffe dans l'eau à une température inférieure à 100 degrés.

Le picrate de thallium est peu soluble à froid, moins encore que le picrate de potasse, car 1 partie exige 280 parties d'eau pour se dissoudre à 15 degrés, tandis que dans les mêmes circonstances nous avons trouvé que 1 partie du sel de potasse se dissolvait dans 245 parties d'eau ; mais il est beaucoup plus soluble à chaud, se rapprochant encore, sous ce rapport, du picrate de potasse. Il est sensiblement soluble dans l'alcool absolu, mais insoluble dans l'essence de térébenthine. Sa densité, prise à l'aide de cette essence, est égale à 3,039.

Le picrate de thallium peut être chauffé jusqu'à 270 degrés sans se décomposer. Si l'on élève la température avec précaution dans un bain-marie d'acide sulfurique, on peut le fondre ; mais dès que l'on dépasse 300 degrés, il détone avec violence. En chauffant des quantités

---

(1) Le même procédé, appliqué au picrate de potasse, n'a pu nous donner d'aussi beaux cristaux que le picrate de thallium.

(2) Le sel rouge perd en réalité 0,002 à 0,003 de son poids ; perte que l'on peut bien attribuer à l'eau interposée.

égales ($0^{gr},05$) de picrate de potasse et de picrate de thallium, variétés jaune et rouge, dans des tubes ouverts soumis à une même et graduelle élévation de température, nous avons reconnu d'abord que les picrates thalliques détonaient bien plus facilement, bien plus tôt que le sel correspondant de potasse; de plus, que des deux sels de thallium, le picrate rouge détonait quelques degrés après l'autre, mais encore au-dessous du point d'ébullition de l'acide sulfurique (325 degrés). J'ajoute enfin que le même corps peut détoner aussi sous le choc violent d'un marteau.

Les cristaux rouges appartiennent au système clinorhombique. Ils ont l'apparence de tables rectangulaires biselées sur toutes leurs arêtes, et plus ou moins allongées dans la direction de la diagonale horizontale de la base du prisme primitif. Nous n'avons observé que la combinaison de formes $m\,h^1\,p\,a^1$ (*fig.* 38, *Pl. III*). Les faces m sont toujours étroites; les faces p, a^1, h^1 ont quelquefois la même étendue; d'autres fois, a^1 est réduite à une bande étroite, et h^1 est prédominante.

Voici les dimensions de la forme primitive et les incidences calculées comparées aux incidences observées :

$b : h :: 1000 : 780,436 \quad D = 332,411 \quad d = 943,134.$

Angle plan de la base.....	38° 49′ 49″
Angle plan des faces latérales.....	129.57.25
Obliquité du prisme primitif.....	132.55. 0

	Angles calculés.	Angles mesurés.
mm.....	51° 24′ en avant	»
* mh^1.....	115.42	115° 42′ moyenne.
$h^1 m$.....	64.18 sur m	64.10
mm.....	128.36 de côté	»
* ph^1 antér....	132.55	132.55 moyenne.
pa^1 adjac....	125.46	125.36
$a^1 h^1$ adjac...	101.19	101.20
* $a^1 h^1$.....	78.41 sur p	78.41 moyenne.
pm antér....	107° 10′ 30″	107. 7
$a^1 m$ adjac...	94.53	94.50

L'éclat des cristaux est vitreux; leur couleur rouge-orangé ne permet pas de déterminer complétement leurs propriétés optiques. On peut seulement constater que le plan des axes est parallèle au plan de symétrie, et en employant comme prisme réfringent l'angle aigu ph^1, dont l'arête est normale au plan des axes, on obtient pour la valeur de l'indice moyen, $\beta = 1,827$ (raie jaune de la soude).

NOTE SUR LA FORME CRISTALLINE ET SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU PARATARTRATE DE POTASSE;

PAR M. DES CLOIZEAUX.

A l'occasion du travail qui précède, voulant comparer les formes assez complexes des paratartrates de thallium avec celles du paratartrate de potasse, j'ai dû reprendre l'étude de ce dernier sel, qui avait été faite d'une manière assez incomplète par de la Provostaye. On avait admis jusqu'ici, sur l'autorité de ce savant, que le paratartrate ou racémate de potasse appartenait au système rhombique; mais tous les cristaux que j'ai eus à ma disposition, et qui provenaient, les uns du laboratoire de M. Pasteur, les autres de nouvelles préparations faites par MM. Lamy et Gernez, dérivent en réalité d'un prisme rhomboïdal oblique de 96°56′. La base de ce prisme est toujours très-développée, et sa diagonale inclinée fait avec l'arête verticale antérieure un angle de 92°28′. Les principales combinaisons de formes observées sur des cristaux provenant de diverses cristallisations sont : $m\,h^1\,g^1\,p\,b^1\,x$; $m\,h^1\,g^1\,p\,e^2\,b^1\,x$; $m\,h^1\,g^1\,p\,o^1\,e^2\,b^1$ (*fig.* 39, *Pl. III*); $m\,h^1\,g^1\,p\,o^1\,e^2\,b^1\,x$; $m\,h^1\,g^1\,p\,o^1\,e^2\,d^1\,b^1$ (*fig.* 40); $m\,h^1\,g^1\,p\,e^2\,e^1\,x$ (*fig.* 41); $m\,h^1\,h^3\,g^1\,p\,o^1\,e^2\,e^1\,b^1\,x$ (*fig.* 42). Les anciens cristaux de M. Pasteur sont généralement aplatis suivant g^1, comme le représente

la *fig.* 39; ceux récemment obtenus par MM. Lamy et Gernez le sont plutôt parallèlement à la base. Sur quelques-uns de ces derniers, la face d^1 paraît n'exister que sur l'arête basique supérieure gauche de la forme primitive. Les dimensions de cette forme et les incidences calculées, comparées aux incidences mesurées directement, sont données dans le tableau suivant :

$b : h :: 1000 : 1125,621$ D = 748,265 d = 663,400.

Angle plan de la base.....	96° 52′ 50″
Angle plan des faces latérales.....	91.38.10
Obliquité du prisme primitif.....	92.28. 0

	Angles calculés.	Angles mesurés.
mm.....	96° 56′ en avant	96° 57′ moyenne.
mh^3.....	162.21	161. 8
mh^1.....	138.28	138.30 moyenne.
*mg^1.....	131.32	131.32 moyenne.
h^1h^3.....	156. 7	156.35 moyenne.
h^3g^1.....	113.53	113. 0
h^1g^1.....	90. 0	90. 5
*po^1.....	122.20	122.20 net.
*ph^1.....	92.28 sur o^1	92.28 moyenne.
o^1h^1.....	150. 8	150.22 moyenne.
pe^2.....	143. 5	142.50 moyenne
pe^1.....	123.38	123.30 moyenne.
pg^1.....	90. 0	»
e^2e^2.....	106.10 sur p	»
e^1e^1.....	67.16 sur p	»
e^2g^1.....	126.55	127. 2 moyenne.
e^1g^1.....	146.22	146.49 moyenne.
pd^1.....	132.28	131.55
pm.....	91.51 sur d^1	91.49 moyenne.
d^1m.....	139.23	140.20
pb^1 adjac....	130.23	130.18 moyenne.
pm.....	88. 9 sur b^1	88. 9 moyenne.
b^1m adjac...	137.46	137.38 moyenne.
px.....	119.11	119.25 moyenne.

	Angles calculés.	Angles mesurés.
$e^2 h^1$ antér...	91° 58′	»
$e^2 b^1$ adjac....	145.15	145° 17′ moyenne.
$e^2 h^1$.....	88. 2 sur b^1	87° 36′ à 45′
$b^1 h^1$ adjac...	122.47	122.47 moyenne.
$e^1 h^1$ antér...	91.22	»
$e^1 x$.....	154.35	154.33
$e^1 h^1$.....	88.38 sur x	88.40
$x h^1$ adjac....	114. 3	114. 0
$g^1 d^1$.....	119.18	118.50
$g^1 x$.....	139° 30′ 30″	139.24 moyenne.
$g^1 b^1$.....	120.21	120.12 moyenne.
$x b^1$ adjac....	160° 50′ 30″	160.57 moyenne.
xx.....	80.59 sur b^1	»
$b^1 b^1$ adjac...	119.18	119° 10′ à 28′
mx adjac....	144. 2	143° 58′
me^2.....	111.52 sur x	111.55
xe^2.....	147.50	147.45
$o^1 m$ adjac....	130.29	130.20
$e^2 m$ antér..	115. 6	»
$e^1 m$ antér...	124.44	124.50
$e^2 o^1$.....	115.19	»

$$x = (b^1 d^{\frac{1}{3}} g^{\frac{1}{2}}).$$

Le plan des axes optiques est perpendiculaire au plan de symétrie, et il fait des angles d'environ [1] :

Avec une normale à p;	Avec une normale à o^1;	Avec une normale à h^1 antér.
62° 29′	4° 49′	25° 3′ ray. rouges ;
62° 20′	4° 40′	25° 12′ ray. jaunes ;
61° 26′	3° 46′	26° 6′ ray. bleus.

La bissectrice *aiguë* est négative et normale à g^1. La dispersion *tournante* est notable, comme le montre l'écart qui existe entre le plan où sont situés les axes rouges et

---

[1] *Voyez* le diagramme, *fig.* 42 *bis*, *Pl. III*.

celui où sont situés les axes bleus. Elle est très-nettement accusée, au microscope polarisant, à travers les lames minces normales à la bissectrice *aiguë*. La dispersion *propre* des axes est assez forte avec $\rho < \nu$. J'ai trouvé pour leur écartement apparent dans l'air, à 19 degrés C.:

$$2E = 130°2' \text{ ray. rouges; } 132°45' \text{ ray. bleus.}$$

SUR LA PRÉPARATION DE L'URANIUM;

PAR M. EUG. PELIGOT.

Dans la séance de l'Académie des Sciences du 17 août 1868, en parlant du remarquable travail de M. Roscoe sur le vanadium, M. le Secrétaire perpétuel a bien voulu rappeler mes anciens travaux sur l'uranium. Je me permets de revenir à mon tour sur l'une des propriétés les plus inattendues de ce métal, sur sa densité.

Dans mon premier travail, je n'avais obtenu l'uranium qu'à l'état pulvérulent; plus tard, j'ai pu le préparer sous forme de globules fondus à une haute température. Dans cet état, il est blanc, un peu malléable, quoique presque aussi dur que l'acier. La lime en détache des parcelles qui brûlent à l'air avec un vif éclat. Au bout de quelque temps il prend à la température ordinaire, une teinte de bronze, quelquefois d'acier bleui.

On remarquait à l'Exposition universelle de 1867, parmi les produits exposés par M. Menier, un grand nombre de substances chimiques et de métaux rares très-habilement préparés dans son usine de Saint-Denis par M. Achille Valenciennes. Au nombre de ces produits se trouvait une assez grande quantité d'uranium fondu. Le procédé employé par ce chimiste pour obtenir ce métal diffère peu de celui que j'ai indiqué. Voici en quoi il consiste, d'après la Note que j'ai demandée à M. A. Valenciennes.

Un mélange de 75 grammes de protochlorure d'uranium, 150 grammes de chlorure de potassium desséché et 50 grammes de sodium coupé en petits fragments est introduit dans un creuset de porcelaine de Bayeux ; on ajoute par-dessus le mélange du chlorure de potassium. Le creuset est placé dans un autre creuset en plombagine, et on remplit le vide avec du poussier de charbon bien sec, on chauffe au charbon de bois dans un four à vent. La réaction se fait avec régularité à la température rouge. On donne alors aussi rapidement que possible un coup de feu, de manière à fondre le métal sans volatiliser le fondant. Dans la scorie noire très-dense qu'on obtient on trouve des globules d'uranium, qu'on en sépare par des lavages.

Dans cette préparation, il faut : d'une part, éviter l'action de l'humidité de l'air, qui décompose le protochlorure d'uranium et qui le transforme en oxyde irréductible par le sodium ; d'autre part, abriter le métal, pendant son refroidissement, du contact de l'oxygène atmosphérique.

M. Menier ayant mis à ma disposition une partie de l'uranium qu'il avait exposé, j'ai déterminé de nouveau la densité de ce métal. J'avais trouvé, pour l'échantillon que j'avais obtenu en 1856, que cette densité est représentée par 18,4. Celle de l'uranium préparé par M. Valenciennes est égale à 18,33.

Ainsi, l'uranium est l'un des métaux les plus denses. Si par plusieurs de ses propriétés il se rapproche des métaux terreux, il s'écarte essentiellement de ceux-ci par sa densité, qui est comparable à celle des métaux précieux les plus denses, tels que l'or et le platine.

SUR LE MAXIMUM DE DENSITÉ ET LA DILATATION DE L'EAU DISTILLÉE, DE L'EAU DE L'ADRIATIQUE ET DE QUELQUES SOLUTIONS SALINES;

PAR M. FR. ROSSETTI [1].

(DEUXIÈME MEMOIRE).

Les *Annales de Chimie et de Physique* [2] ont publié un Extrait du premier Mémoire de M. Rossetti; nous y renvoyons le lecteur pour tout ce qui concerne la description de la méthode et des instruments employés par l'Auteur, nous contentant de rappeler les Conclusions auxquelles il est arrivé :

1° La température du maximum de densité de l'eau distillée est de 4°,07;

2° La courbe de dilatation n'est pas symétrique des deux côtés du maximum;

3° En prenant pour unités le volume et la densité de l'eau distillée à la température du maximum de densité, on a, pour la température de la glace fondante,

$$V_0 = 1,000134 \quad D_0 = 0,999866.$$

La première Partie du deuxième Mémoire contient trois séries d'expériences étendues à des limites de température plus considérables. Ces expériences, au nombre de quarante-trois, sont espacées entre — 6 degrés et + 100 degrés. A l'aide des données expérimentales, on a construit une courbe ayant pour abscisses les températures et pour ordonnées les densités correspondantes. Le cinquième chiffre décimal de la densité était représenté par 1 millimètre, et un degré de température occupait sur la ligne des abscisses

(1) *Atti dell'Instituto veneto*, 3e série, t. XIII.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. X, p. 461.

20 millimètres. De cette manière il a été facile d'évaluer les densités avec une exactitude de six décimales.

Pour donner aux résultats graphiques un caractère d'exactitude encore plus grand, M. Rossetti a appliqué à la construction de la courbe définitive la méthode de correction indiquée par Schiapparelli [1]. Les densités déterminées graphiquement de degré en degré d'après la courbe directe et la courbe corrigée, sont réunies dans le deuxième tableau du Mémoire.

Le tableau suivant contient les résultats obtenus par les divers expérimentateurs qui ont fait des expériences sur la dilatation de l'eau. Les nombres inscrits dans les diverses colonnes de ce tableau indiquent les volumes de l'eau distillée aux températures correspondantes, le volume de l'eau à 4 degrés étant pris pour unité.

---

[1] *Nuovo Cimento*, t. XXV, p. 238 (1867), et t. XXVI, p. 122 et 171.

Volume de l'eau distillée aux differentes températures, V = 1 pour $t = 4^{\circ}$.

(Tableau comparatif des volumes obtenus par les divers Expérimentateurs.)

TEMPÉRATURE.	KOPP. 1847	IS. PIERRE. 1845 — 1852	DESPRETZ. 1839	HAGEN. 1855	MATTHIESSEN. 1866	ROSSETTI. 1866	ROSSETTI. 1868	WEIDNER. 1866	VALEURS moyennes.
—10°	"	1,001804	"	"	"	"	"	1,001904	1,001854
— 8	"	1,001272	1,001373	"	"	"	"	1,001346	1,001330
— 6	"	1,000866	1,000918	"	"	"	"	1,000893	1,000892
— 4	"	1,000557	1,000562	"	"	"	1,000516	1,000549	1,000546
— 2	"	1,000317	1,000308	"	"	"	1,000296	1,000302	1,000308
0	1,000123	1,000119	1,000137	1,000127	"	1,000134	1,000136	1,000137	1,000130
1	1,000070	1,000065	1,000073	1,000069	"	1,000073	1,000075	1,000081	1,000072
2	1,000031	1,000028	1,000033	1,000029	"	1,000033	1,000032	1,000040	1,000032
3	1,000008	1,000007	1,000008	1,000006	"	1,000008	1,000008	1,000014	1,000008
4	1,000000	1,000001	1,000000	1,000001	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
5	1,000006	1,000007	1,000008	1,000010	1,000006	1,000006	1,000006	"	1,000008
6	1,000026	1,000034	1,000031	1,000034	1,000028	1,000027	1,000029	"	1,000030
7	1,000061	1,000072	1,000071	1,000072	1,000066	1,000062	1,000058	"	1,000066
8	1,000109	1,000123	1,000122	1,000125	1,000119	1,000109	1,000106	"	1,000116

18	1,001307	1,001331	1,001390	1,001339	1,001412	1,001350	1,001346	"	1,001354
20	1,001690	1,001713	1,001790	1,001721	1,001814	1,001750	1,001742	"	1,001746
24	1,002589	1,002584	1,002710	1,002612	1,002731	1,002660	1,002620	"	1,002644
28	1,003609	1,003613	1,003740	1,003666	1,003780	1,003700	1,003661	"	1,003681
32	1,004816	1,004804	1,004940	1,004872	1,004931	1,004870	1,004889	"	1,004874
36	1,006172	1,006142	1,006240	1,006223	1,006261	1,006190	1,006275	"	1,006215
40	1,007632	1,007632	1,007730	1,007711	1,007730	1,007690	1,007738	"	1,007695
45	1,009665	1,009683	1,009850*	1,009756	1,009751	1,009710	1,009708	"	1,009712
50	1,011891	1,011936	1,012050	1,011994	1,011969	1,011841	1,011907	"	1,011941
								KREMERS. 1861.	
55	1,014225	1,014480	1,014450	1,014415	1,014376	"	1,014307	"	1,014375
60	1,016715	1,017232*	1,016980	1,017009	1,016964	"	1,016861	1,016988	1,016919
65	1,019428	1,020068*	1,019670	1,019764	1,019724	"	7,019602	"	1,019636
70	1,022372	1,023059*	1,022550	1,022675	1,022648	"	1,022529	"	1,022555
75	1,025672	1,026200*	1,025620	1,025734	1,025727	"	1,025615	"	1,025674
80	1,028708	1,029483*	1,028850	1,028933	1,028953	"	1,028836	1,028938	1,028869
85	1,032021	1,032892*	1,032250	1,032261	1,032318	"	1,032211	"	1,032212
90	1,035525	1,036413*	1,035660	1,035715	1,035813	"	1,035662	"	1,035675
95	1,039222	1,040043*	1,039250	1,039287	1,039429	"	1,039298	"	1,032997
100	1,043125	1,043773*	1,043150	1,042969*	1,043159	"	1,043116	1,043100	1,043130
Température du maximum.	4°,08	3°,86	4°,00	3°,87	4°,00	4°,07	4°,04	4°,00	4°,00

Un examen attentif des valeurs de ce tableau montre que les différences sont très-sensibles. Elle sont d'autant plus considérables que la température est plus élevée; ainsi, pour les températures dans le voisinage du maximum de densité, elles ne portent que sur la sixième décimale, tandis que, pour les températures élevées, le cinquième chiffre est toujours incertain et quelquefois même le quatrième. On a marqué d'un astérisque les données calculées par Frankenheim d'après les expériences de Pierre, pour les températures élevées; elles diffèrent tellement des résultats obtenus par les autres observateurs, que Frankenheim lui-même a révoqué en doute leur exactitude.

Il est naturel d'attribuer une partie de ces différences aux erreurs inhérentes aux diverses méthodes employées, cependant M. Rossetti pense que la cause principale de ces différences est la présence plus ou moins grande d'air non expulsé par une ébullition suffisamment prolongée. On sait qu'il est impossible d'éliminer tout l'air contenu dans l'eau, et M. Rossetti a constaté l'influence fâcheuse de cet air sur l'exactitude des résultats, surtout dans le voisinage du point d'ébullition.

Il résulte clairement de ce tableau qu'il est complétement inutile d'exprimer les volumes de l'eau distillée aux diverses températures avec plus de six chiffres décimaux pour les températures inférieures, et plus de cinq pour les températures élevées.

Dans la dernière colonne du tableau précédent, M. Rossetti a réuni les valeurs moyennes obtenues à l'aide des nombres des autres colonnes, à l'exception de ceux marqués d'un astérisque. A l'aide de ces valeurs moyennes il a construit une courbe représentant le phénomène tel qu'il résulte de l'ensemble des expériences faites jusqu'à ce jour. Cette courbe a servi à déterminer graphiquement les volumes de l'eau distillée, de degré en degré, depuis — 10 degrés jusqu'à + 100 degrés. Ces volumes sont consignés

dans la cinquième colonne du tableau suivant ; par calcul on a obtenu les nombres des trois autres colonnes.

Tableau contenant les valeurs de la densité et du volume de l'eau distillée depuis — 10 degrés jusqu'à + 100 degrés.

d_t = densité à t degrés pour $d_0 = 1$
v_t = volume à t » » $v_0 = 1$
D_t = densité à t » » $D_{4°} = 1$
V_t = volume à t » » $V_{4°} = 1$

t	d_t	v_t	D_t	V_t
—10°	0,998274	1,001729	0,998145	1,001858
— 9	556	449	427	575
— 8	814	191	685	317
— 7	9040	0963	911	089
— 6	247	756	9118	0883
— 5	428	573	298	702
— 4	584	416	455	545
— 3	719	281	590	410
— 2	832	168	703	297
— 1	926	74	797	203
0	1,000000	1,000000	871	129
1	57	0,999943	928	72
2	98	902	969	31
3	120	880	991	9
4	129	871	1,000000	1,000000
5	119	881	0,999990	10
6	099	901	970	30
7	062	938	933	67
8	015	985	886	114
9	0,999953	1,000047	824	176
10	876	124	747	253
11	784	216	655	345
12	678	322	549	451
13	559	441	430	570
14	429	572	299	701
15	289	712	160	841
16	131	870	002	999
17	8970	1031	8841	1160
18	782	219	654	348
19	588	413	460	542
20	388	615	259	744

t	d_t	v_t	D_t	V_t
21	0,998176	1,001828	0,998047	1,001957
22	7953	2049	7826	2177
23	730	276	601	405
24	495	511	367	641
25	249	759	120	888
26	6994	3014	6866	3144
27	732	278	603	408
28	460	553	331	682
29	179	835	051	965
30	5894	4123	5765	4253
31	0,99560	1,00442	0,99547	1,00455
32	30	73	17	86
33	498	505	485	518
34	65	38	52	51
35	31	72	18	86
36	396	608	383	621
37	60	45	47	57
38	23	82	10	94
39	286	719	273	732
40	48	57	35	70
41	10	96	197	809
42	171	836	58	49
43	31	76	18	89
44	91	917	78	929
45	50	58	37	71
46	09	1001	8996	1014
47	8967	44	954	57
48	23	88	10	101
49	878	134	865	48
50	33	81	20	95
51	787	229	773	243
52	41	78	25	92
53	694	327	77	341
54	46	76	29	90
55	598	425	582	439
56	50	74	35	88
57	01	524	487	537
58	450	74	38	87
59	01	625	388	638
60	351	77	38	91

t	d_t	v_t	D_t	V_t
61	0,98299	1,01731	0,98286	1,01744
62	47	85	34	98
63	194	839	182	852
64	40	95	28	908
65	086	951	074	64
66	31	2008	19	2021
67	7977	65	7964	78
68	21	124	08	137
69	864	83	851	96
70	07	243	794	256
71	749	303	36	316
72	690	65	677	78
73	31	427	18	440
74	571	90	558	503
75	11	553	498	66
76	450	617	38	630
77	389	81	377	94
78	28	745	16	758
79	267	809	255	822
80	06	74	194	87
81	145	939	32	952
82	083	3005	070	3018
88	20	72	07	85
84	6956	139	6943	153
85	892	207	879	221
86	28	76	15	89
87	764	345	751	358
88	699	414	687	427
89	34	84	22	97
90	568	554	556	567
91	02	625	490	638
92	435	97	23	710
93	368	770	356	82
94	00	844	288	856
95	231	918	19	931
96	161	93	149	4006
97	091	4069	79	82
98	20	145	08	158
99	5949	222	5937	235
100	878	300	865	312

Il serait très-utile de posséder une formule représentant le volume ou la densité de l'eau aux diverses températures. Aussi la plupart des expérimentateurs ont-ils essayé de trouver une expression analytique satisfaisant à ces conditions avec une précision suffisante. Kopp a donné une formule de la forme

$$V = 1 - at + bt^2 - ct^3.$$

Il a déterminé les coefficients a, b, c, pour des températures comprises entre 0 et 25 degrés, puis entre 25 et 50, 50 et 75, enfin 75 et 100 degrés. A l'aide des quatre formules ainsi obtenues on peut trouver avec une approximation suffisante le volume de l'eau aux diverses températures.

Matthiessen a indiqué pour les températures comprises entre + 4 degrés et 32 degrés, la formule suivante :

$$V_t = 1 - 0{,}00000253\,(t-4) + 0{,}000008389\,(t-4)^2 - 0{,}0000000071\,73\,(t-4)^3,$$

et pour les températures de 32 degrés à 100 degrés, la suivante :

$$V_t = 0{,}999695\,t + 0{,}0000054724\,t^2 - 0{,}0000000011\,26\,t^3$$

M. Rossetti, à son tour, a essayé un grand nombre de formules. Voici celles qui lui ont donné les meilleurs résultats :

(1) $$V_t = 1 + A\,(t-4)^2 - B\,(t-4)^{2,6} + C\,(t-4)^3,$$

$$A = 0{,}00000837991,$$
$$B = 0{,}0000000378702,$$
$$C = 0{,}0000000022\,4329;$$

(2) $$V_t = 1 + a\,(t-4)^2 - b\,(t-4)^{2,6} + c\,(t-4)^{3,2},$$

$$a = 0{,}00000080875,$$
$$b = 0{,}0000000291\,23,$$
$$c = 0{,}0000000045\,778.$$

M. Rossetti a consigné dans un tableau les valeurs obtenues par ces formules comparativement aux données déduites des expériences. Elles représentent toutes les deux le phénomène pour toute l'échelle des températures, avec une exactitude suffisante. Les différences entre les valeurs calculées et les valeurs tirées des expériences portent sur la sixième décimale dans le voisinage du maximum et sur la cinquième dans les températures élevées. Pour la formule (1), qui est la plus commode, parce qu'elle n'a qu'un seul exposant fractionnaire, les différences dans les températures élevées ne dépassent pas $\pm$ 0,00003; celles de la seconde formule montent à $\pm$ 0,00005.

Il est à remarquer que le terme $-B(t-4)^{2,6}$ reste négatif pour $t > 4$ et devient positif lorsque $t < 4$.

Le terme $C(t-4)^3$ est au contraire positif lorsque $t > 4$ et négatif lorsque $t < 4$.

Dans la formule (2) le terme $C(t-4)^{3,2} = C(t-4)^{\frac{16}{5}}$ reste toujours positif.

La deuxième Partie contient des recherches sur le maximum de densité de quelques solutions salines. Ce sujet, non moins intéressant que celui du maximum de densité de l'eau distillée, a beaucoup moins préoccupé les Physiciens. Cependant, dès 1827, A. Erman, à l'instigation de Humboldt, avait fait quelques recherches, qui l'avaient amené à conclure que de petites quantités de sel dissoutes dans l'eau abaissent la température du maximum. Cet abaissement augmente, suivant lui, avec la quantité de sel dissoute jusqu'à ce que la solution atteigne une densité environ égale à celle de l'eau de mer. A partir de ce moment le maximum disparaît.

En 1829, Lenz, à la suite d'expériences faites sur une solution de chlorure de sodium dont la densité à 14 degrés R. était de 1,027, avait trouvé, pour exprimer la température du maximum de densité de la solution, la formule

suivante :

$$T = -0^{\circ},66 \pm \sqrt{-363,4}.$$

Cette expression, contenant une valeur imaginaire, prouvait que le maximum n'existe plus pour des solutions de cette densité.

En 1837, Despretz publia des expériences plus soignées et plus complètes et en tira les conclusions suivantes :

1° L'eau de mer et toutes les solutions aqueuses ont un maximum de densité;

2° Le maximum s'abaisse plus rapidement que le point de congélation;

3° L'abaissement du point de congélation au-dessous de zéro et l'abaissement du maximum au-desous de 4 degrés sont sensiblement proportionnels aux quantités de sels dissoutes.

Erman n'accepta pas les conclusions du physicien français et fit de nouvelles expériences pour justifier ses propres conclusions. Il arriva à exprimer la température du maximum de densité par la formule

$$T = -3^{\circ},67 \pm \sqrt{-157,3},$$

contenant, comme celle de Lenz, une imaginaire.

Plus récemment Neumann, opérant par la méthode du dilatomètre sur un mélange d'eau de mer de l'Atlantique, de la Méditerranée et de l'Adriatique, parvint à établir la formule empirique suivante :

$$V_t = 1 - 0,000018419t + 0,000004003 1 t^2 + 0,000000837 12 t^3.$$

Il résulte de cette formule que le minimum de volume ou le maximum de densité, pour ce mélange, qui avait à 4 degrés une densité égale à 1,0281, a lieu à la température de $-4^{\circ},74$.

Neumann a ainsi mis hors de doute l'existence du maximum de densité pour l'eau de mer et confirmé la première

conclusion de Despretz, avec cette différence cependant, que la température du maximum est de — 3°,67 pour Despretz, tandis que d'après la formule de Neumann elle serait de — 4°,74.

La seconde conclusion de Despretz était restée jusqu'ici sans aucune vérification expérimentale ; les expériences de M. Rossetti la mettent hors de doute.

Fr. Rüdorff, dans un excellent travail publié dans les *Annales de Poggendorff* (1), sur la congélation de l'eau au sein des solutions salines, a vérifié la proportionnalité existant entre l'abaissement du point de congélation au-dessous de zéro et la quantité de sel dissoute. Il a établi ce fait curieux, que certaines substances dissoutes doivent être considérées comme anhydres, tandis que d'autres ne vérifient la loi de Despretz que si on les considère comme combinées avec un certain nombre d'équivalents d'eau.

Quant à la proportionnalité entre l'abaissement du maximum au-dessous de 4 degrés et la quantité de matière dissoute, elle n'a pas été l'objet de nouvelles expériences depuis Despretz. M. Rossetti a comblé cette lacune par une série d'expériences faites sur huit dissolutions de chlorure de sodium dans l'eau distillée et sur l'eau de l'Adriatique prise à deux époques différentes au même endroit pendant la marée haute. Il a aussi déterminé le point de congélation pour chacune de ces solutions.

Le tableau suivant contient le résumé de ses diverses expériences.

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXIV (1861), t. CXVI (1862).

POIDS pour 100. p	DENSITÉ à zéro. d_0	DENSITÉ maximum. d^T	TEMPÉRATURE du maximum. T	TEMPÉRATURE de congélation. C	ABAISSEMENT du maximum. A	$\frac{A}{p}$	$\frac{C}{p}$
grammes. 0	1,000000	1,000130	+ 4°,00	0°,00	— 0,00	— "	"
0,5	1,003925	1,003988	+ 3,00	—0,32	— 1,00	—2,00	—0,64
1	1,007634	1,007666	+ 1,77	—0,65	— 2,23	—2,23	—0,65
2	1,015366	1,015367	— 0,58	—1,27	— 4,58	—2,29	—0,63
3	1,023530	1,023583	— 3,24	—1,90	— 7,24	—2,41	—0,63
4	1,030669	1,030890	— 5,63	—2,60	— 9,63	—2,41	—0,65
6	1,045975	1,046952	—11,07	—3,91	—15,07	—2,51	—0,65
7	"		—13,69	—4,60	—17,69	—2,53	—0,65
8	"	1,063102	—16,62	—5,12	—20,62	—2,58	—0,64
Eau de l'Adriatique prise en juin.....	1,0266987	1,026774	— 3,21	—1,90	"	"	"
Eau de l'Adriatique prise en novemb.	1,0281413	1,0282614	— 3,90	—2,10	"	"	"
Valeur moyenne.	1,027420	"	"	"	"	—2,42	—0,64

C représente l'abaissement du point de congélation au-dessous de 0° et p le poids du sel dissous.

La huitième colonne, contenant les rapports $\frac{C}{p}$, prouve que ce rapport reste constant.

La septième colonne, contient les rapports $\frac{A}{p}$, de l'abaissement de température du point de congélation au poids de la matière dissoute. Il est facile de voir qne ces nombres ne restent pas constants, mais vont en augmentant lentement et graduellement. Ainsi,

$$\text{Pour } p = 1 \text{ gramme}, \quad \frac{A}{p} = 2,23;$$

et

$$\text{Pour } p = 8 \text{ grammes}, \quad \frac{A}{p} = 2,58.$$

Les différences entre les divers nombres de la septième colonne sont si petites, qu'on serait tenté de les attribuer à des erreurs d'expériences si la marche graduelle de ces différences ne prouvait pas le contraire. D'ailleurs les recherches de Despretz auraient dû conduire ce Physicien à la même remarque, car il résulte de ses propres expériences que :

$$\text{Pour } p = 1,2 \quad \frac{A}{p} = 2,27;$$

et

$$\text{Pour } p = 7,4 \quad \frac{A}{p} = 2,69.$$

Il était curieux de savoir s'il existe une relation entre l'abaissement du maximum de densité et celui du point de congélation.

M. Rossetti a calculé le rapport $\frac{A}{C}$ pour les diverses solutions étudiées par Despretz. Le tableau suivant contient ce rapport pour sept solutions.

La deuxième colonne contient les valeurs moyennes de $\frac{C}{p}$

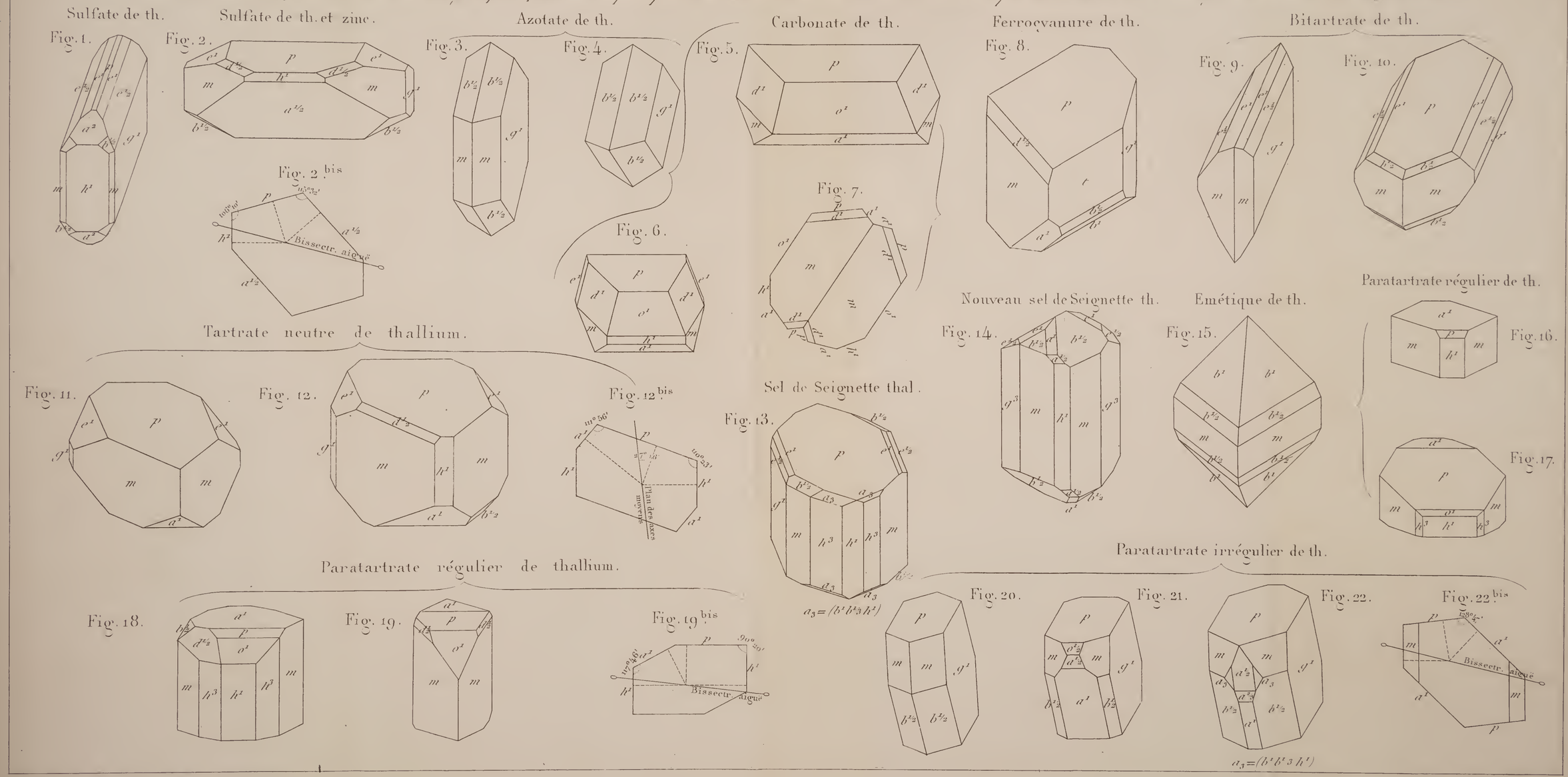
et la troisième les valeurs moyennes de $\frac{A}{p}$, pour les diverses solutions. La quatrième contient le rapport $\frac{A}{C}$ obtenu en divisant $\frac{A}{p}$ par $\frac{C}{p}$.

NOMS DES SUBSTANCES.	ABAISSEMENT du point de congélation au-dessous de zéro. $\frac{C}{p}$	ABAISSEMENT du maximum au-dessous de $+4^{\circ}$. $\frac{A}{p}$	RAPPORT entre les quantités A et C. $\frac{A}{C}$	
Chlorure de sodium, NaCl.....	$-0^{\circ},640$	$2^{\circ},420$	3,78	3,7
Chlorure de calcium, CaCl.....	$-0,428$	1,612	3,77	
Sulfate de potasse, KO, SO^3.....	$-0,227$	1,698	7,47	
Sulfate de soude, NaO, SO^3.....	$-0,304$	2,274	7,48	
Acide sulfurique monohydraté, HO, SO^3.	$-0,350$	2,620	7,48	7,4
Carbonate de soude, NaO, CO^3.....	$-0,390$	2,931	7,51	
Carbonate de potasse, KO, CO^2	$-0,300$	2,210	7,37	

On voit que le rapport entre l'abaissement du point de congélation et celui du maximum a une valeur identique pour les deux chlorures.

Pour les trois sulfates de potasse, de soude et d'hydrogène, ainsi que pour les deux carbonates, le rapport est sensiblement le double du nombre trouvé pour les chlorures. Des expériences ultérieures apprendront s'il faut voir dans la constance de ce rapport une loi générale de la nature.

Études chimiques, cristallographiques et optiques sur les sels de thallium, par MM. Damy et Des Cloizeaux.

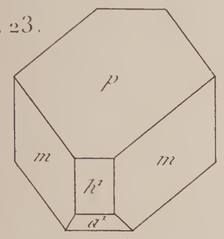


Legay imp. rue de la Bûcherie, 1, à Paris. Dulos sc.

Études chimiques, cristallographiques et optiques sur les sels de thallium, par MM. Lamy et Des Cloizeaux.

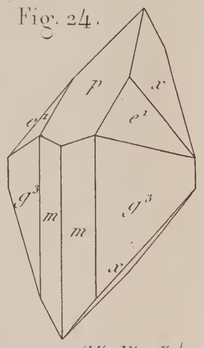
Oxalate neutre de th.

Fig. 23.



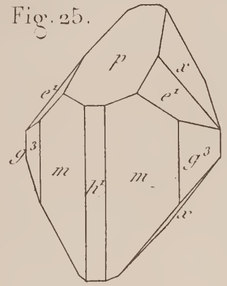
Bioxalate hydraté de thallium.

Fig. 24.



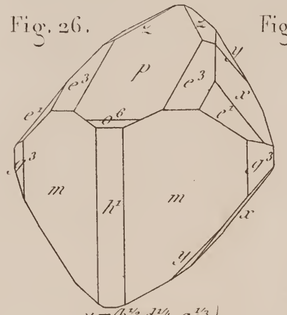
$x = (b^{1/5} d^{1/7} g^{1/6})$

Fig. 25.



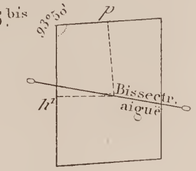
$x = (b^{1/5} d^{1/7} g^{1/6})$

Fig. 26.



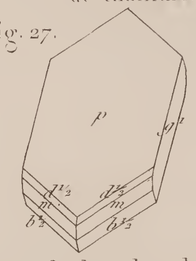
$y = (b^{1/2} d^{1/4} g^{1/3})$
$z = (b^{1} d^{1/3} g^{1/6})$

Fig. 26.bis



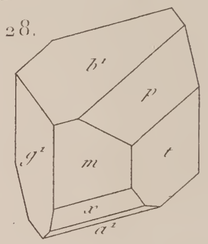
Bioxalate anhydre de thallium.

Fig. 27.



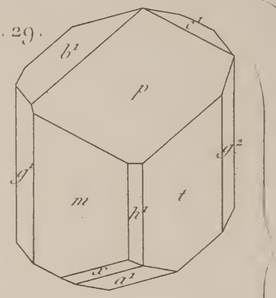
Quadroxalate de th.

Fig. 28.



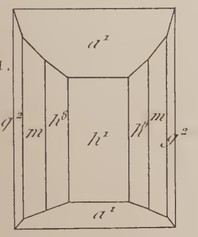
$x = (e^{1} b^{1/2} h^{1})$

Fig. 29.



Phosphate de th.

Fig. 31.



Phosphate acide de th.

Fig. 32.

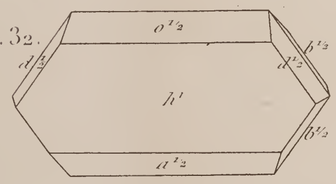
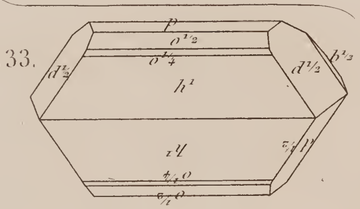


Fig. 33.



Pyrophosphate anhydre de th.

Fig. 34.

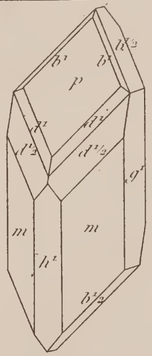


Fig. 35.

Fig. 35.bis

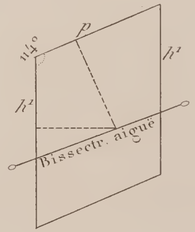
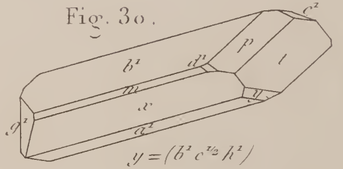


Fig. 30.



$y = (b^{1} c^{1/2} h^{1})$

Pyrophosphate hydraté de th.

Fig. 36.

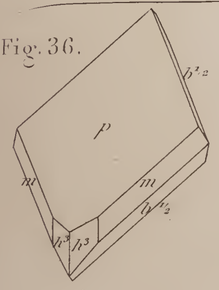


Fig. 37.

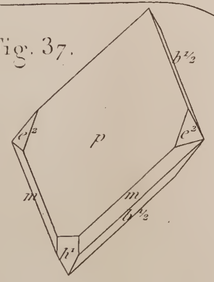
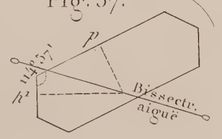
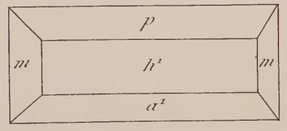


Fig. 37.bis



Picrate de th.

Fig. 38.



Paratartrate de Potasse.

Fig. 39.

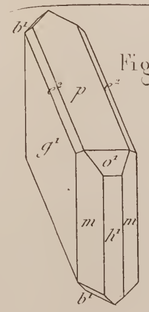


Fig. 40.

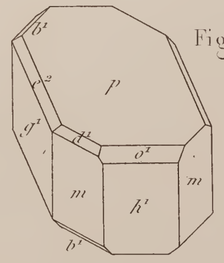
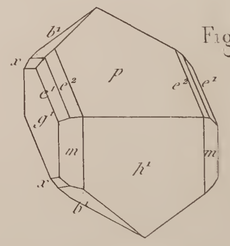


Fig. 41.



$x = (b^{1} d^{1/3} g^{1/2})$

Fig. 42.

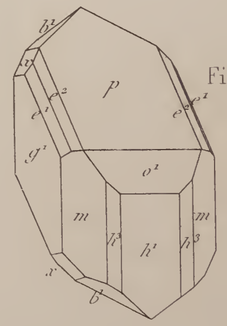
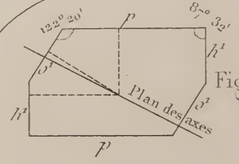


Fig. 42.bis



Legay, imp. rue de la Bûcherie, 1, à Paris.

Dulos sc.

RECHERCHES SUR LES COURANTS INTERROMPUS;

PAR M. A. CAZIN.

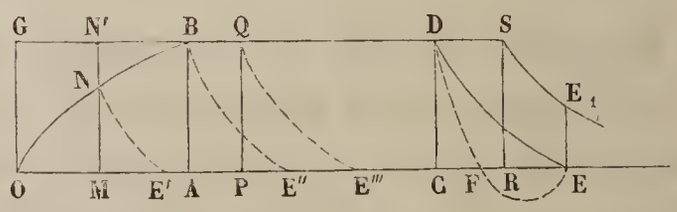
Les expériences que je vais décrire ont été faites en 1864; leurs résultats ont été publiés à cette époque dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (séances du 26 septembre 1864 et du 10 avril 1865). Elles étaient les préliminaires d'un travail sur l'induction, que les circonstances m'ont empêché de continuer. Je crois utile de donner aujourd'hui le détail de ces expériences, afin que les lecteurs de ces *Annales* puissent les rapprocher de celles de M. Bertin qui sont décrites dans un travail publié dans les *Mémoires des Sciences naturelles de Strasbourg* (1865) et réimprimé dans ces *Annales* (janvier 1869). Lorsque j'ai présenté mes résultats à l'Académie en 1864, je ne connaissais sur ce sujet qu'un Mémoire de M. Matteucci (*Annales de Chimie et de Physique*, 1858) et une Note de M. Bertin (*Les Mondes*, 1863). La *Revue des Sociétés savantes* de 1863 donnait aussi une analyse des recherches du même auteur; mais aucun de ces travaux n'énonçait les lois des courants interrompus que j'avais observées. Les lois que je faisais connaître étaient donc nouvelles, et en outre je montrais pour la première fois que plusieurs de mes lois expérimentales s'accordaient avec les conséquences mathématiques de la théorie de M. Helmholtz sur l'induction.

Je suis heureux de voir mes résultats acceptés par M. Bertin, et j'espère que la publication de ses recherches et des miennes contribuera à répandre en France la théorie mathématique du célèbre physicien allemand.

§ I. — Des effets dynamiques qui se passent dans un circuit interrompu.

Lorsqu'on ferme un circuit formé par une pile et une bobine on admet généralement qu'il y a induction du courant sur lui-même, et on dit qu'un extra-courant inverse est produit ; lorsqu'on ouvre le circuit, on dit qu'un extra-courant direct est produit. Le premier a pour effet une diminution temporaire du courant principal, qui sans cela s'établirait instantanément ; le second a pour effet l'accroissement de l'étincelle qui se montre à l'interruption. Cette manière d'envisager les faits tient au mode d'expérience adopté par Faraday, et par tous ceux qui ont traité cette question; elle convient en particulier à l'état d'un fil de dérivation qui forme avec la bobine un circuit continu ; mais elle est insuffisante si l'on veut envisager la réaction de la bobine plus généralement. A la fermeture le courant met pour atteindre son état permanent un temps qui dépend de la disposition de la bobine et de diverses circonstances, de sorte que l'établissement du courant se fait pendant cette *période variable ;* à l'ouverture il y a aussi une autre période de décroissance qui précède l'évanouissement du courant : cette dernière période a lieu pendant la durée de l'étincelle, et la loi de variation dépend de cette durée, ce qui la rend plus complexe que la première. On peut donc *à priori* se représenter la marche d'un courant interrompu de la manière suivante (*fig.* 1). Soient OA la

Fig. 1.



durée de la période variable à la fermeture, AB l'intensité du courant au bout de ce temps. La période variable est

représentée par une certaine courbe OB, inconnue ; tant que le courant reste fermé, jusqu'à l'époque OC, l'intensité reste égale à AB ; et la droite BD parallèle à OC représente l'état du courant. La période finale durant le temps CE, en général très-court, sera représentée par une courbe DE qui est inconnue, et qui s'abaisse très-rapidement, parce que l'étincelle joue le rôle d'un conducteur dont la résistance augmente indéfiniment avec une très-grande rapidité.

Je prends pour unité de courant celui qui traversant un voltamètre y dégage 1 milligramme d'hydrogène en 1 minute. Dès lors l'intensité à une époque quelconque est mesurée par le nombre de milligrammes d'hydrogène dégagés pendant une minute, si à partir de cette époque le courant reste constant. Dans un courant variable, l'intensité est une fonction du temps compté à partir du moment où la variation commence. Ainsi à l'époque $t = \mathrm{OM}$ l'intensité est mesurée par l'ordonnée $i = \mathrm{MN}$. Si l'on considère l'effet produit dans le voltamètre pendant ce temps t, il est mesuré par l'aire

$$\mathrm{OMN} = \int_0^t i\,dt;$$

ce sera le nombre de milligrammes d'hydrogène dégagés pendant le temps t.

Cette expression s'appelle *intensité totale* du courant pendant le temps considéré. Elle est à l'intensité précédemment définie ce que l'espace parcouru est en Mécanique à la vitesse. Donc, pendant la durée de la fermeture temporaire du circuit mesurée par OE, l'intensité totale est mesurée par l'aire OBDE, et elle désigne le poids d'hydrogène dégagé dans le voltamètre pendant le même temps. S'il arrivait qu'il y eût dans l'opération quelque changement de sens du courant comme l'indique la courbe DFE, l'intensité totale serait toujours la somme algébrique des aires tracées sur la figure ; un voltamètre placé dans le

circuit contiendrait alors une quantité d'hydrogène mesurée par l'aire positive OBDF, et une quantité d'oxygène égale à la moitié de l'aire négative FE.

Si maintenant il y a dans 1 minute n fermetures du circuit semblables à la précédente, la quantité d'hydrogène dégagée dans le voltamètre sera la somme algébrique des n aires OBDE, et elle mesurera l'*intensité moyenne* du courant interrompu.

Si le circuit est sans circonvolutions, les périodes variables de fermeture et d'ouverture sont excessivement courtes, de sorte que l'intensité totale pendant la durée d'une fermeture est approximativement mesurée par le rectangle OGDC, et l'on ne peut savoir *à priori* la relation qui existe entre les deux aires OGDC et OBDE. Si l'on compare les effets produits dans le voltamètre par deux circuits formés l'un d'une pile et d'une bobine, l'autre de la même pile et d'un fil rectiligne court, qui a la même résistance que la bobine, ces deux circuits étant soumis au même mode d'interruption, on aura deux intensités moyennes I′, I″, de sorte que

$$I' = n \text{ aire OGDC},$$
$$I'' = n \text{ aire OBDE},$$
$$I' - I'' = n \text{ (aire OGDC} - \text{ aire OBDE)}.$$

D'après les expériences de M. Matteucci et de M. Bertin [1] cette différence est positive, de sorte que aire OBDE $<$ aire OGDC. La différence augmente quand on met dans la bobine un faisceau de fil de fer.

On peut donc dire, en s'appuyant sur des faits déjà connus que l'effet des réactions opérées dans la bobine, soit à cause de ses circonvolutions, soit à cause de la présence du faisceau de fer, est de diminuer l'intensité moyenne du courant discontinu, d'une certaine quantité $d = I' - I''$.

---

[1] Matteucci, *Annales de Chimie et de Physique*, 1858. — Bertin, *Les Mondes*. — *Revue des Sociétés savantes*, 1863.

Ce sont les lois relatives à la quantité d qui vont d'abord nous occuper.

§ II. — Première loi des courants interrompus.

Lorsqu'on produit un nombre constant d'intermittences égales dans un temps donné et qu'on augmente progressivement à partir de zéro la durée de la fermeture, ce qui diminue celle de l'interruption, la diminution de l'intensité moyenne produite par les réactions du circuit sur lui-même augmente d'abord, puis devient constante, et enfin diminue rapidement [1], *pourvu que le nombre des intermittences ne dépasse pas une certaine limite.*

Cette loi peut être établie par le raisonnement, comme il suit.

Puisque n est constant par hypothèse, la valeur de d est proportionnelle à la différence des aires OGDC et OBDE (*fig.* 1). Tant que la durée OM de la fermeture est inférieure à la durée de la première période variable mesurée par OA, la différence d est proportionnelle à $OGN'M - ONE' = OGN'N + NME'$. Quand OM croît, cette différence va en croissant quelle que soit la loi des courbes initiale et finale ON et NE'. Quand la fermeture dure le temps OA, la différence devient

$$D = n(OGB + BAE''),$$

et, si la fermeture est prolongée jusqu'à OP, cette différence conserve la même valeur, parce qu'on ne fait qu'ajouter à chacune des aires qui mesurent I' et I'' la même quantité ABQP. A la fin, lorsqu'on fait durer la fermeture

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* (séance du 26 septembre 1864).

un temps tel que OR, il n'y a plus d'interruption proprement dite, le circuit est refermé avant que l'étincelle soit achevée, et la différence

$$d = n\,(\mathrm{OGB} + \mathrm{RSE_1E});$$

elle diminue donc avec le deuxième terme du deuxième membre.

Ainsi cette loi est indépendante de la fonction i.

En la vérifiant j'avais un moyen de m'assurer de l'exactitude d'une méthode expérimentale basée sur la mesure de D. Voici la disposition de l'appareil que j'ai employé.

Le circuit comprend une pile de Bunsen, à éléments rectangulaires, un interrupteur à mercure analogue à celui de Foucault, tantôt une bobine de bois, recouverte d'un fil de cuivre isolé, dans laquelle on peut introduire un faisceau de fil de fer, tantôt un fil de platine sans circonvolutions et de même résistance que la bobine ; un rhéostat pour règler le courant continu dans une même série d'observation, enfin soit un voltamètre à eau, soit une boussole des tangentes.

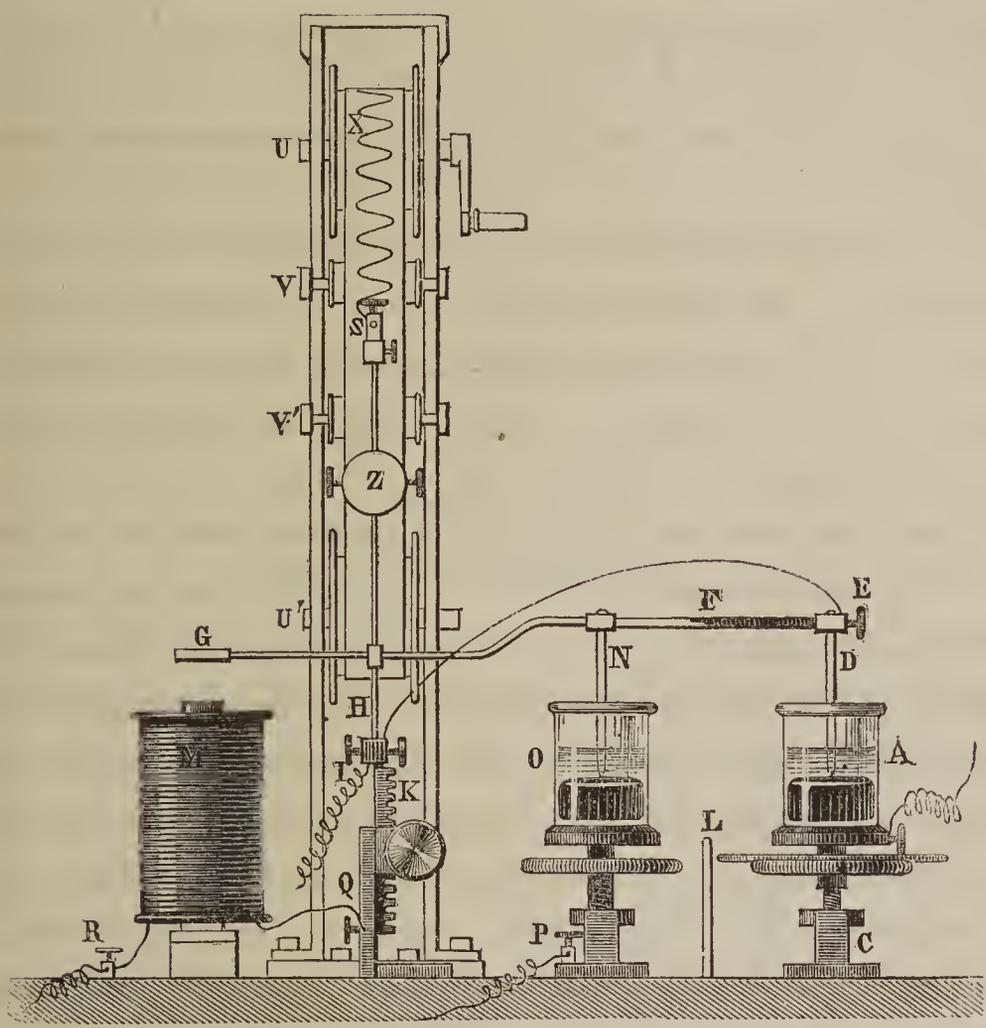
De l'interrupteur et de la mesure du nombre des interruptions. — L'interrupteur à mercure construit par M. Ruhmkorff est accompagné d'un appareil destiné à la mesure du nombre des interruptions.

Le godet de verre A (*fig.* 2) qui contient le mercure est isolé par du caoutchouc durci, et on peut y adapter un rhéophore à l'aide d'un bouton. Pour élever ou abaisser le niveau du mercure, on fait tourner la vis qui porte le godet dans l'écrou fixe C. La pointe de platine oscillante D est assujettie à une pièce de cuivre E, munie d'un bouton à vis, et portée par une traverse de caoutchouc durci qui est fixée au levier métallique FG. C'est en déplaçant verticalement le godet A qu'on fait varier la durée de la fermeture du circuit discontinu.

Le levier FG est fixé horizontalement au bord supérieur

de la lame élastique H, de sorte qu'il peut osciller par la flexion de cette lame et déterminer l'immersion intermit-

Fig. 2.



tente de la pointe de platine D dans le mercure du godet. Au bas du ressort H se trouve une pièce de cuivre isolée I, portant un bouton à vis que l'on fait communiquer avec le bouton E à l'aide d'un fil de cuivre flexible. L'autre rhéophore du circuit s'adapte à la même pièce de cuivre I à l'aide d'un second bouton. Le ressort est porté par une crémaillère K que l'on peut élever ou abaisser en tournant le pignon. Pour déterminer les oscillations du levier FG, on se sert d'un barreau de fer fixé en G au-dessus des pôles d'un électro-aimant vertical M, dont le fil aboutit au pied Q de la crémaillère et à la borne R. Le levier FG porte une seconde pointe de platine N qui oscille sur le mercure d'un second godet O, non isolé. Le courant auxiliaire qui

anime l'électro-aimant suit le chemin PONHKQR, lorsque la pointe de platine N plonge dans le mercure du godet. Alors l'armure de fer G est attirée, le levier FG détermine une interruption entre O et N, et aussi entre D et A dans le circuit principal. Le courant auxiliaire cessant de passer, le ressort H ramène la pointe N dans le mercure, de sorte que l'attraction du fer G recommence, et ainsi de suite. Pour produire des oscillations très-régulières, il me suffisait d'employer un seul couple moyen de Bunsen, interposé entre P et R. On voit que cet appareil est une modification de celui de Foucault, laquelle consiste dans l'isolement du circuit principal DEI.

Pour mesurer le nombre des oscillations, on a adapté à l'extrémité supérieure de la tige HS, qui oscille avec le ressort, un pinceau qui décrit une ligne sinueuse sur une bande de papier en mouvement. La bande de papier est enroulée sur deux bobines métalliques et passe de l'une à l'autre sur deux rouleaux V, V′ qui assurent le contact de la feuille de papier avec le pinceau. Pour opérer une mesure, on fait osciller l'appareil, on met en mouvement la feuille de papier pendant un nombre connu de minutes, en tournant à la main l'une des bobines, enfin on compte le nombre des sinuosités de la ligne tracée par le pinceau.

Il est très-facile, comme on sait, de varier entre des limites assez étendues la rapidité des oscillations, en déplacant le système oscillant à l'aide du pignon K ou en fixant la masse Z à diverses hauteurs.

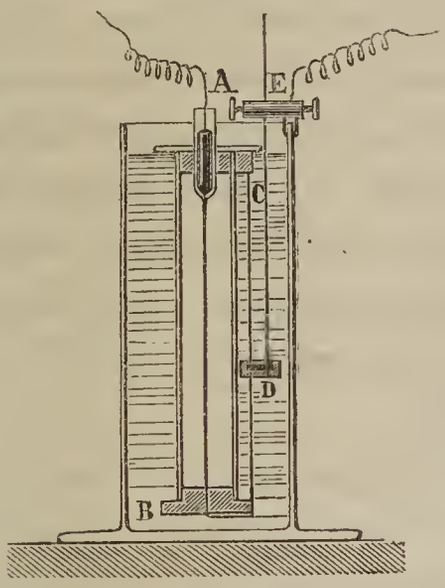
De la bobine, du fil de même résistance et du rhéostat. — La bobine de bois est couverte d'un fil de cuivre, ayant $1^{mm},5$ de diamètre, et recouvert de coton; il y a 35 couches de fil, comprenant chacune 33 tours. La longueur totale du fil est 500 mètres environ.

Le faisceau de fer est composé de 100 tiges de fer ayant 40 centimètres de longueur et 3 millimètres de diamètre.

J'ai employé comme rhéostat un fil de platine, ayant

$0^{mm},11522$ de diamètre, et complétement immergé dans l'eau. La *fig.* 3 représente cet appareil. L'une des extré-

Fig. 3.



mités A du fil est soudée dans un bout de tube de verre, qui contient du mercure, afin qu'on établisse la communication avec le circuit. Le fil est maintenu dans l'axe d'un tube de verre AB ; puis il revient extérieurement le long du tube et est fixé à son sommet en C. La portion extérieure BC du fil de platine traverse un morceau de liége D, contenant dans une cavité une goutte de mercure, et porté par une tige de cuivre qui touche aussi la goutte de mercure, et qui communique avec le rhéophore de la pile. Cette tige peut monter ou descendre dans la pince à vis E. On peut donc changer à volonté la longueur ABD du fil de platine qui se trouve dans le circuit. Tout ce système étant plongé dans l'eau, on n'a pas à craindre les variations de la résistance qui résulteraient de l'échauffement du fil.

Je me suis servi avantageusement de cette disposition très-simple, soit pour régler l'intensité du courant, soit pour remplacer la bobine par un fil sans circonvolution, de même résistance.

Du voltamètre et de la boussole des tangentes. — Les fils de platine du voltamètre ont 1 centimètre de longueur, et 1 millimètre de diamètre; leur distance est 1 centimètre.

On employait de l'eau faiblement acidulée, et on ne recueillait que l'hydrogène dans une cloche graduée, en ayant soin de placer la cloche de la même manière à chaque expérience, et de renouveler fréquemment l'eau. Avec ces précautions, la formation du bioxyde d'hydrogène est insignifiante.

Je dois faire remarquer que les courants discontinus avec la bobine m'ont toujours donné un peu d'oxygène mêlé à l'hydrogène. M. Matteucci avait déjà observé le même fait (Mémoire déjà cité). Aussi les erreurs d'observation sont-elles plus grandes avec le voltamètre à eau qu'avec la boussole.

La boussole des tangentes a été construite par M. Ruhmkorff. Elle s'accorde suffisamment avec le voltamètre pour les déviations inférieures à 45 degrés. On mesurait deux déviations inverses, à chaque expérience, et on en prenait la moyenne. On ne dépassait pas une trentaine de degrés, et quand on voulait employer de forts courants, on ne faisait passer dans la boussole qu'un courant dérivé. On a déterminé par l'expérience les facteurs nécessaires pour réduire à la même unité de courant tous les résultats d'intensité observés. C'est ainsi qu'ont été calculés les nombres I, I′, I″ inscrits dans les tableaux. L'unité est celle du courant qui dévie de 45 degrés l'aiguille de ma boussole. En multipliant ces nombres par 0,0579 on obtient les intensités rapportées à celle du courant qui dégage 1 milligramme d'hydrogène par minute.

On n'a inscrit dans les tableaux que les volumes de l'hydrogène dégagé dans le voltamètre, réduit aux circonstances normales. Il est facile d'en déduire les intensités rapportées à l'unité précédente. On n'a qu'à multiplier les volumes par 0,089.

Les tableaux suivants démontrent la loi énoncée au commencement du paragraphe.

Expériences faites avec le voltamètre.

Série I. (Bobine sans fer.)

V	V′	V″	V′—V″	n
cc	cc	cc	cc	
4,600	0,414	0,176	0,238	385
4,600	0,420	0,176	0,244	385
4,600	0,712	0,420	0,292	385
4,600	0,714	0,430	0,284	385
4,600	0,716	0,430	0,286	385
4,600	1,450	1,150	0,300	385
4,600	1,493	1,166	0,327	385
4,600	2,800	2,475	0,325	385
4,600	2,857	2,520	0,337	385
4,600	3,200	2,926	0,274	385
4,600	3,213	2,973	0,240	385

Série II. (Bobine avec fer.)

V	V′	V″	V′—V″	n
cc	cc	cc	cc	
2,650	1,368	1,050	0,318	348
2,650	1,370	1,030	0,340	348
2,650	1,962	1,652	0,310	348
2,650	2,012	1,700	0,312	348
2,650	2,025	1,675	0,350	348
2,650	2,250	1,950	0,300	348

Expériences faites avec la boussole.

Série III. (Bobine avec fer.)

I	I′	I″	I′ — I″	n
0,719	0,148	0,051	0,097	262
0,719	0,237	0,104	0,133	262
0,719	0,275	0,130	0,145	262
0,719	0,374	0,216	0,158	262
0,719	0,426	0,249	0,177	262
0,719	0,519	0,331	0,188	262
0,719	0,579	0,405	0,174	262
0,719	0,628	0,442	0,186	262
0,719	0,651	0,472	0,179	262
0,719	0,662	0,496	0,166	262

Série IV. (Bobine avec fer.)

I	I′	I″	I′ — I″	n
1,096	0,336	0,160	0,176	467
1,096	0,445	0,245	0,200	467
1,096	0,549	0,333	0,216	467
1,096	0,630	0,419	0,211	467
1,096	0,877	0,669	0,208	467

Dans ces tableaux, je désigne par V le volume d'hydrogène recueilli en une minute, lorsque le courant est continu ; par V′ le volume analogue, lorsque le courant est discontinu sans bobine ; par V″ enfin le volume du gaz, lorsque le courant discontinu traverse la bobine ; par n le nombre des interruptions en une minute. I, I′, I″ désignent les quantités analogues à V, V′, V″ qui mesurent les trois sortes de courants, lorsqu'on se sert de la boussole.

Les valeurs de V′ et de I′ vont en croissant dans chaque série, ce qui indique que la pointe de platine oscillante demeure immergée dans le mercure du godet A (*fig.* 2, p. 391) de plus en plus longtemps, et par conséquent que la durée de la fermeture augmente graduellement. On obtenait cet effet en élevant progressivement le godet A. Les valeurs de V′—V″ et I′ — I″ qui mesurent l'effet des réactions de la bobine suivent la loi énoncée.

J'ai vérifié un fait déjà connu ; c'est que les réactions du circuit sont considérablement augmentées par la puissance du noyau de fer. Ainsi comparons la série I, dans laquelle la bobine ne contient pas de fer avec la suivante, série V, dans laquelle il y avait le faisceau de fer ; l'intensité du courant continu est la même dans les deux séries, et l'on voit V′ — V″ atteindre le maximum 0,33 dans la série I et 1,08 dans la série V. L'effet est donc à peu près triplé par la présence du noyau de fer.

Série V. (Bobine avec fer.)

V	V′	V″	V′—V″	n
cc	cc	cc	cc	
4,600	0,490	0,120	0,370	385
4,600	1,580	0,830	0,750	385
4,600	1,630	0,830	0,800	385
4,600	1,850	1,010	0,840	385
4,600	2,050	1,200	0,850	385
4,600	2,065	1,187	0,878	385
4,600	2,325	1,416	0,909	385
4,600	2,977	1,954	1,023	385
4,600	3,007	1,934	1,073	385
4,600	4,225	3,167	1,068	385
4,600	4,240	3,143	1,097	385

Les séries qui précèdent montrent bien que la valeur de $d = I' - I''$ atteint une valeur qui reste constante quand on continue à augmenter la durée de fermeture, jusqu'à une certaine limite. Mais si le nombre n' des oscillations dépasse une certaine valeur, qui dépend de l'intensité I du courant continu, on ne peut atteindre cette constance. C'est que la durée de la fermeture du circuit est alors inférieure à celle de la période variable qui doit précéder l'état permanent, et à chaque immersion de la pointe oscillante dans le mercure, le courant n'atteint pas l'état permanent.

La valeur de I″ est représentée par n aires de la forme ONE′ (*fig.* 1, p. 386). La série VI donne un exemple de ce cas.

Série VI. (Bobine avec fer.)

V	V′	V″	V′—V″	n
cc	cc	cc	cc	
2,384	0,900	0,228	0,672	622
2,384	1,098	0,334	0,764	622
2,384	1,282	0,440	0,842	622
2,384	1,446	0,564	0,882	622
2,384	1,708	0,718	0,990	622
2.384	2,096	0,994	1,102	622

Ces observations vérifient la dernière partie de l'énoncé de la loi.

On peut déduire de ce genre d'observations une méthode pour déterminer la durée de l'état variable. Elle consiste à faire varier n graduellement jusqu'à ce qu'on arrive à la constance de $I' - I'' = D$. Soient I'_1 la valeur de I' à partir de laquelle commence D ; t la durée correspondante de l'immersion de la pointe de platine dans le mercure ; T la durée de l'oscillation complète de cette pointe. M. Pouillet a reconnu, en étudiant les courants discontinus sans circonvolutions, que

$$\frac{I'_1}{I} = \frac{t}{T}.$$

Or, n étant le nombre des oscillations en 60 secondes, on a

$$nT = 60 \text{ secondes}$$

d'où

$$T = \frac{60}{n}.$$

La durée de l'état variable est donc

$$t = \frac{60\, I'_1}{n\, I}.$$

Par exemple, dans la série V, si l'on regarde la valeur $V' - V'' = 0{,}909$ comme une limite inférieure de D, on a

$$I = 4{,}600, \quad I'_1 = 2{,}325, \quad n = 305,$$

par suite

$$t = 0^s{,}079.$$

Mais je ne crois pas ce procédé susceptible d'une exactitude suffisante. Celui qu'a donné M. Guillemin [1] présente, au contraire, l'avantage de la simplicité et de la précision.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 385.

§ III. — Deuxième loi des courants interrompus.

Lorsque l'interrupteur est réglé de telle sorte que la diminution d'intensité produite par les réactions du circuit sur lui-même atteigne son maximum, ce maximum est proportionnel au nombre des interruptions dans l'unité de temps, le circuit ne changeant pas (1).

On peut démontrer cette loi géométriquement, comme la précédente.

Le maximum de $I' - I''$ est représenté (*fig.* 1, p. 386) par la valeur constante $D = n(OGB + DCE)$, la durée de la fermeture étant supérieure à OA. Si l'on augmente le nombre des interruptions dans l'unité de temps, en réglant le niveau du mercure dans le godet A (*fig.* 2, p. 391), de sorte que la durée de la fermeture reste supérieure à OA, et que celle de l'interruption soit supérieure à CE, la diminution d'intensité totale, produite à chaque intermittence, est mesurée par la même aire; mais pendant l'unité de temps, cette diminution est répétée un plus grand nombre de fois. Soit n' ce nombre. L'effet obtenu dans le voltamètre ou dans la boussole est alors

$$D' = n'(OGB + DCE);$$

on a donc

$$\frac{D}{D'} = \frac{n}{n'}, \qquad \text{C. Q. F. D.}$$

M. Matteucci a observé des faits conformes à cette loi (*Annales de Chimie et de Physique*, 1858); mais on voit que la proportionnalité ne peut avoir lieu qu'à certaines conditions, mises en évidence par la première loi.

Voici quelques nombres qui vérifient la loi; je n'ai pas

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* (séance du 26 septembre 1864).

multiplié les exemples, parce que dans toutes les expériences qui suivent les vérifications sont suffisamment nombreuses.

Expériences faites avec le voltamètre.

V	V′	V″	V′ — V″ = D	n	$\frac{n}{D}$
cc	cc	cc	cc		
2,63	1,132	0,980	0,152	215	
	1,192	1,000	0,192		
	1,293	1,125	0,168		
		moy.....	0,171		1257
2,60	1,965	1,520	0,445	566	
	1,945	1,510	0,435		
	1,965	1,520	0,445		
	1,695	1,240	0,455		
		moy.....	0,445		1271
2,56	1,350	1,100	0,250	330	
	1,370	1,110	0,260		
		moy.....	0,255		1296

La loi est sensiblement vérifiée, autant que le comporte l'emploi du voltamètre. On peut remarquer que le petit accroissement de $\frac{n}{D}$ est en rapport avec le décroissement de V.

Comme il est nécessaire de conserver la même intensité du courant et la même résistance du circuit, la vérification directe est difficile; mais on trouvera dans les tableaux suivants la preuve de cette loi, combinée avec deux nouvelles.

§ IV. — Troisième loi et quatrième loi des courants interrompus.

Les deux lois qui précèdent sont indépendantes de la forme des courbes OB, DE (*fig.* 1, p. 386). Elles nous

apprennent seulement que l'aire DCE < l'aire OGB. Il n'en est pas de même des suivantes qui dépendent essentiellement de ces courbes, et qu'il est impossible d'établir *à priori*.

Troisième Loi. — *Lorsqu'on change la force électromotrice de la pile, soit en changeant la nature des couples, soit en changeant leur nombre, et que la résistance totale du circuit et le nombre des interruptions sont invariables, la diminution d'intensité moyenne du courant discontinu produite par les réactions du circuit sur lui-même a un maximum proportionnel à la force électromotrice.*

Quatrième Loi. — *Lorsque, sans changer la force électromotrice, on change seulement la résistance totale du circuit, ce maximum est inversement proportionnel au carré de la résistance* (1).

On peut renfermer les trois lois qui précèdent dans une même formule, et la vérification expérimentale est rendue plus aisée, parce qu'on n'a pas besoin de régler la constance des quantités que ces énoncés supposent invariables, et que les données de l'expérience sont plus simples.

Soient :

E la force électromotrice d'un couple de la pile;
m le nombre des couples;
R la résistance totale du circuit;
k un nombre constant qui dépend des unités adoptées et de la disposition de la bobine;

on doit avoir, en tenant compte de la deuxième loi,

$$\frac{mEn}{DR^2} = k. \tag{1}$$

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* (séances des 26 septembre 1864 et 10 avril 1865).

Or, lorsque le courant est continu, on a, d'après les lois connues,

$$I = \frac{mE}{R},$$

d'où

$$(2) \qquad \frac{nI}{DR} = k.$$

En mettant la formule sous cette forme, on voit que la constante k est indépendante de l'unité qui sert à mesurer l'intensité I et la diminution due à l'induction, $D = I' - I''$, de sorte que l'on a besoin seulement des volumes d'hydrogène dégagés dans une minute, ou des tangentes des déviations observées sur la boussole. La constante k ne dépend plus alors que de la disposition de la bobine, du faisceau de fer qu'elle contient, de l'unité de résistance, et de l'unité de temps adoptée dans la mesure du nombre des interruptions. J'ai pris pour unité de résistance celle de 1 mètre de fil de platine, ayant $0^{mm},11522$ de diamètre, à la température ordinaire (10 à 15 degrés). J'ai employé tantôt une pile de Bunsen, tantôt une pile de Daniell établie avec la précédente, où le charbon et l'acide azotique étaient remplacés par une lame de cuivre et une solution de sulfate de cuivre.

Pour mesurer la résistance R, après avoir pris l'intensité I du circuit fermé, j'intercalais un fil de platine ayant le diamètre donné plus haut et une longueur a connue. L'intensité du nouveau circuit était alors i, et l'on avait, pour déterminer R, la relation connue

$$\frac{i}{I} = \frac{R}{R + a},$$

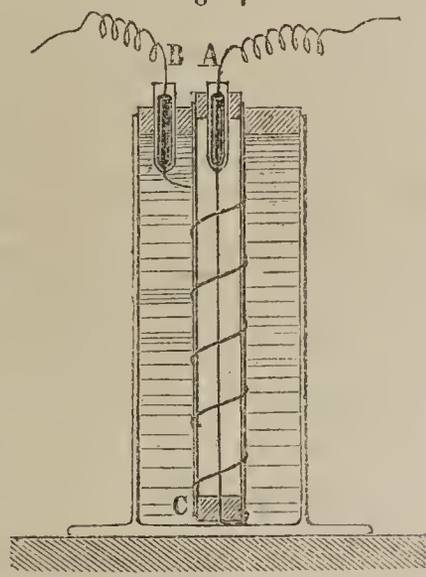
d'où

$$(3) \qquad R = \frac{ai}{I - i}.$$

La valeur de a devant être connue très-exactement, et la résistance qu'elle représente devant être invariable, j'ai soudé les extrémités de ce fil à deux tubes de verre A, B

(*fig.* 4); puis passant un des bouts du fil dans un tube de verre AC, j'ai enroulé l'autre sur ce tube, de manière à rapprocher les extrémités. En mettant du mercure dans les tubes A, B, je plongeais les rhéophores du circuit dans ce

Fig. 4.



mercure, pour intercaler le fil de platine. Tout le fil était immergé dans l'eau, de sorte que la variation de la résistance par la variation de la température était évitée.

Voici maintenant la marche des opérations qui me paraît la plus convenable.

On mesure I, après avoir laissé le circuit fermé pendant quelque temps.

On intercale le fil de platine de résistance a, et on observe la nouvelle intensité i, inférieure à la précédente; on ôte ensuite ce fil.

On met en activité l'interrupteur. La vis (*fig.* 2, p. 391) qui sert à élever ou à abaisser le godet de mercure A est munie d'un cadran divisé L, qu'elle entraîne devant une aiguille verticale fixée sur la tablette. On fait descendre le niveau du mercure le plus bas possible, et on note la division du cadran, qui est en face de l'aiguille. On ferme alors le circuit et on observe I″.

On élève le niveau du mercure, en notant la division du cadran qui est en face du repère; on observe une nouvelle valeur de I″, supérieure à la précédente.

On continue plusieurs fois de la même manière, et l'on a ainsi une série de valeurs croissantes de I″, qui correspondent à des positions connues du niveau du mercure.

On remplace la bobine par un fil de même résistance, sans circonvolutions ; ce fil est celui de la *fig.* 3, p. 393, dont onrègle la longueur à chaque expérience, de manière à obtenir la même intensité I que dans la première observation. Puis on répète la même manipulation que pour observer I″, en plaçant le cadran L successivement dans toutes les positions qu'il occupait précédemment. On a ainsi une suite de valeurs de I′, qui correspondent à celles de I″, observées dans les mêmes conditions.

On observe une dernière fois I et l'on doit retrouver la même valeur que la première fois.

Pour qu'une expérience soit acceptable, il faut que les deux séries parallèles des valeurs de I′ et I″ donnent pour I′ — I″ une valeur croissant d'abord, puis devenant constante, ou simplement une valeur constante. On prend alors pour D la moyenne des valeurs à peu près constantes qu'on a observées.

Les tableaux suivants donnent les résultats d'un grand nombre d'expériences : chaque valeur de D est la moyenne de plusieurs observations faites d'après la méthode précédente. J'ai toujours employé la bobine avec son noyau de fer.

Expériences faites avec le voltamètre.

V	D=V′—V″	R	*n*	*k*	Nature de la pile.
cc	cc				
4,54	0,376	2,009	351	2122	6 couples de Bunsen.
4,46	1,360	0,818	522	2092	4 »
4,60	1,048	0,818	384	2060	4 »
4,37	0,573	1,995	558	2133	6 »
2,56	0,197	3,401	558	2132	4 »
4,24	0,985	0,818	369	1941	4 »
2,707	0,583	1,027	466	2106	4 »
2,715	0,607	1,012	466	2059	4 »
6,992	2,052	0,818	465	1937	7 »
1,860	0,215	1,349	323	2071	4 »
			moy.....	2065	

Les cinq premières expériences sont celles qui ont été publiées dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (séance du 26 septembre 1864). J'ai seulement changé l'unité de résistance, en prenant celle qui a été définie plus haut.

Expériences faites avec la boussole.

I	D=I′—I″	R	*n*	*k*	Nature de la pile.
2,428	0,732	0,571	355	2061	8 couples de Bunsen.
2,420	0,548	0,571	260	2010	8 »
2,342	0,542	0,588	260	1910	8 »
2,278	0,582	0,547	266	1903	7 »
2,277	0,613	0,539	289	1990	7 »
2,162	0,506	0,559	265	2025	7 »
1,294	0,310	0,556	262	1966	4 »
1,175	0,311	0,645	329	1922	7 couples de Daniell.
1,154	0,143	0,947	262	2004	8 couples de Bunsen.
1,138	0,124	1,205	261	1987	8 »
1,111	0,113	1,234	261	2079	8 »
1,096	0,208	1,248	467	1971	8 »
0,990	0,244	0,540	265	1975	3 »
0,796	0,236	0,565	323	2099	2 couples de Daniell.
0,778	0,217	0,565	322	2039	4 »
0,749	0,197	0,511	267	1986	2 couples de Bunsen.
0,719	0,181	0,505	262	2059	2 »
0,718	0,193	0,592	329	2067	4 couples de Daniell.
0,699	0,156	0,618	267	1935	4 »
0,501	0,026	2,491	266	2057	7 couples de Bunsen.
0,425	0,126	0,519	323	2099	2 couples de Daniell.
0,318	0,037	1,349	323	2058	4 couples de Bunsen.
0,315	0,044	1,119	325	2079	2 »
			moy.....	2004	

On changeait la résistance R du circuit, en y introduisant un fil de platine de longueur variable, disposé comme dans la *fig.* 3, p. 393.

La moyenne des 23 valeurs de *k* inscrites dans le ta-

bleau précédent est 2004. Celle des 10 valeurs inscrites dans l'avant-dernier tableau est 2065. La première doit être préférée à cause des incertitudes relatives à la composition du gaz recueilli dans le voltamètre. Dans le tableau qui précède, la plus petite valeur de k est 1903, et la plus grande est 2099; de sorte que les écarts sont compris entre -101 et $+95$. L'erreur relative ne dépasse donc pas $\frac{1}{20}$, ce qui peut être regardé comme satisfaisant, eu égard à la difficulté de ce genre d'observations. Comme il n'y a pas d'erreur probable dans la mesure de n à cause de la lenteur des oscillations, les erreurs proviennent surtout de la boussole. La valeur de k se calculant à l'aide des formules (2) et (3), a pour expression

$$k = \frac{nI(I-i)}{(I'-I'')\,ai};$$

l'erreur provient des quatre valeurs I, i, I' et I'', et il est aisé de s'assurer de l'approximation possible. En admettant une erreur de $\frac{1}{4}$ de degré dans la lecture de la déviation de l'aiguille, l'erreur relative peut s'élever à $\frac{1}{10}$. On voit donc que les écarts du tableau sont dans les limites admissibles.

Je suis arrivé expérimentalement à la relation (2) par deux séries d'observations différentes. D'abord, sans changer la pile, j'ai fait varier la résistance totale R du circuit, et j'ai comparé les valeurs de D à cette résistance R et à l'intensité I du courant continu; j'ai vu sans peine que D était proportionnel à I et en raison inverse de R, relation contenue dans la formule (2). J'ai changé ensuite le nombre des couples de la pile en réglant la résistance R, de sorte que I restât constant; j'observai alors que D variait en raison inverse de R, résultat contenu aussi dans la formule (2).

C'est sous ces deux formes que j'ai énoncé ma troisième et ma quatrième loi dans la Note du 26 septembre 1864.

Ce n'est qu'après avoir établi la formule (2) par expérience que je cherchai à la déduire de la théorie de M. Helmholtz. Cette théorie donne l'expression suivante de l'intensité MN $= i$ au bout du temps $t =$ OM (*fig.* 1, p. 386) pendant la période variable qui précède l'état permanent [1],

$$i = \frac{E}{R} - \frac{P}{R}\frac{di}{dt},$$

E désignant la force électromotrice de la pile, R la résistance totale du circuit, P une quantité qui dépend de la disposition de la bobine, et qu'on appelle *potentiel du circuit sur lui-même*.

L'intégrale générale de cette équation est

$$i = \frac{E}{R} + Ce^{-\frac{R}{P}t},$$

C étant la constante arbitraire. Pour la déterminer, on a $i = 0$ pour $t = 0$; par suite,

$$(4) \qquad i = \frac{E}{R}\left(1 - e^{-\frac{R}{P}t}\right).$$

Partant de cette formule, j'ai supposé que l'*aire* DCE (*fig.* 1) *était négligeable*, c'est-à-dire que l'extra-courant d'ouverture avait un effet dynamique très-faible. Dans cette hypothèse on a, avec n intermittences en 1 minute,

$$I'' = n\int_0^t idt = \frac{nE}{R}\left[t - \frac{P}{R}\left(1 - e^{-\frac{R}{P}t}\right)\right].$$

D'un autre côté, si la bobine est remplacée par un fil sans circonvolutions d'égale résistance, le courant atteint instantanément son intensité constante I, et comme la fermeture dure le temps t, on a

$$I' = nIt = \frac{nEt}{R},$$

---

[1] *Die lehre vom Galvanismus*, par Wiedemann, p. 741.

d'où l'on tire

$$(5) \qquad I' - I'' = \frac{nEP}{R^2}\left(1 - e^{-\frac{R}{P}t}\right).$$

Il est maintenant très-facile de tirer de la formule précédente la formule (2). Il suffit de remarquer que, t augmentant, le deuxième terme de la parenthèse diminue; donc $I' - I''$ augmente, ce qui est conforme à notre première loi. Pour une valeur assez grande de t, l'état permanent est atteint, ce deuxième terme est négligeable, et on a simplement

$$I' - I'' = \frac{nEP}{R^2},$$

ou

$$\frac{nE}{DR^2} = \frac{1}{P},$$

ce qui n'est autre chose que la formule (1).

C'est en ces termes que j'ai résolu la question dans les *Comptes rendus*. J'ai cru devoir donner ces développements parce que le lecteur pourrait croire, d'après le dernier alinéa du Mémoire de M. Bertin (p. 58), que mes expériences ont eu pour but de vérifier simplement une formule de M. Helmholtz; on voit que, bien au contraire, mes observations ont été faites sans aucune hypothèse, et que l'hypothèse de la petitesse de l'aire DCE m'a été suggérée lorsque j'ai voulu accorder mes résultats avec la formule (4) de M. Helmholtz.

Après avoir constaté l'accord de la formule (2) avec la théorie, j'ai été naturellement conduit à vérifier une conséquence de cette théorie, à savoir : la généralité de cette formule lorsqu'on change la nature de la pile. C'est alors que je fis de nouvelles expériences, dans lesquelles j'ai employé tantôt des couples de Bunsen, tantôt des couples de Daniell, et dont j'ai indiqué les conclusions le 10 avril 1865.

La généralité de la formule (2) étant établie, j'ai donné au commencement de ce paragraphe les énoncés qui correspondent à la formule (1), parce qu'ils expriment explicitement le rôle de chaque couple de pile, de leur nombre, de la résistance totale du circuit.

J'ajouterai que la constante k est l'inverse du potentiel P, de sorte que mes expériences fournissent un moyen de mesurer très-simplement cette quantité.

Remarque. — Les expériences de M. Bertin sur la bobine sans noyau de fer sont d'accord avec la formule (2). En effet, celle-ci peut s'écrire

$$\frac{I' - I''}{nI^2} = \frac{1}{kmE}.$$

Cette valeur est constante si m et E ne varient pas, c'est-à-dire si l'on emploie la même pile. C'est ce résultat que M. Bertin énonce dans le § III de son Mémoire. On voit que cette loi est moins générale que la mienne, puisque celle-ci s'applique à toute espèce de pile.

Les expériences de M. Bertin sur la bobine avec noyau de fer ne s'accordent pas avec la formule (2). Ces expériences ne semblent donc pas concorder avec les miennes. M. Bertin reconnaît la cause de ce désaccord : la durée t de la fermeture du circuit était trop faible dans ses expériences pour que le second terme de la parenthèse de la formule (5) fût négligeable; le nombre des intermittences était trop grand, et l'intensité moyenne du courant discontinu était représentée par n aires de la forme ONE′ (*fig.* 1, p. 386). Les résultats observés sont d'ailleurs dans le sens indiqué par la formule (5). L'emploi de la *fig.* 1 montre qu'il ne pouvait en être autrement, sans qu'il soit nécessaire de recourir à la théorie de M. Helmholtz.

C'est l'usage de cette figure qui m'a dès l'origine conduit à diminuer la rapidité des oscillations, et c'est à cause de leur trop grande rapidité que les lois exactes de ces phé-

nomènes ont échappé aux divers expérimentateurs qui m'ont précédé dans ce genre de recherches.

M. Bertin énonce dans le § IV (p. 42) de son Mémoire une relation numérique entre les effets de la bobine vide et ceux de la bobine pleine, les autres circonstances restant les mêmes. Cette relation ne peut se déduire de la formule (5), et comme les expériences qui y ont conduit ont été faites avec des intermittences de très-courte période, il est probable qu'elle n'est pas générale, et qu'elle est simplement une formule empirique, particulière aux cas où M. Bertin a opéré [1].

---

[1] Depuis que ce travail a été livré à l'impression, MM. Jamin et Roger ont pris pour représenter I'', une formule empirique de la forme

$$I'' = \frac{m A \alpha}{m B + r},$$

(*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 3 mai 1869), dans laquelle on désigne : par m, le nombre des couples de la pile; par A, une constante pour la même pile; par α, le rapport de la durée de la fermeture du circuit à celle d'une période d'intermittence; par B, une constante pour la même pile; par r, la résistance du circuit extrapolaire.

On peut mettre cette formule, à cause de $I' = I\alpha$, sous la forme

$$\frac{I' - I''}{I'} = 1 - \frac{m A}{I(m B + r)}$$

Cette quantité était constante dans les expériences de ces physiciens, pour la même pile et le même circuit, quand on faisait varier α, en enfonçant plus ou moins la pointe de platine oscillante dans le mercure. J'ai cherché si cela avait lieu dans mes expériences ; mais il n'en est rien. On peut voir dans la série I, page 395, que cette quantité décroît de 0,57 à 0,07 à mesure que I' augmente dans cette série. La décroissance est moins rapide, quand il y a un faisceau de fer dans la bobine ; de sorte qu'en augmentant la masse du fer, on verrait la quantité considérée paraître à peu près constante. C'est ce qui a eu lieu dans les expériences de MM. Jamin et Roger. Mais il importe de remarquer que la formule précédente est simplement empirique, et ne saurait être employée dans tous les cas.

§ V. — De l'étincelle de rupture.

Cinquième loi. — *Il n'y a pas d'effet dynamique appréciable à l'ouverture du circuit.*

On a vu, dans le paragraphe précédent, comment cette hypothèse fait accorder mes observations avec la théorie de M. Helmholtz. J'ai cherché à soumettre à l'expérience quelques-unes des conséquences de cette hypothèse, et je l'ai confirmée. Aussi peut-on l'énoncer comme un principe expérimental.

Si ce principe est exact, la constante k de la formule (2) doit être indépendante des modifications que l'on fait subir à l'étincelle de rupture. J'ai donc cherché à modifier le plus possible cette étincelle, et j'ai mesuré la valeur de k dans les divers cas, en suivant la méthode précédente.

L'étincelle de rupture est caractérisée par son éclat et par sa durée. De cette dernière quantité dépend le bruit que l'étincelle fait entendre. Plus la durée est courte, plus le bruit est strident. J'ai mesuré cette durée dans diverses circonstances, afin de pouvoir la faire varier dans des limites assez étendues.

Voici comment j'ai mesuré la durée de l'étincelle : elle éclatait dans l'obscurité devant un disque circulaire portant des perles équidistantes sur sa circonférence, et tournant avec une vitesse connue. On réglait cette vitesse, de sorte que les arcs brillants produits par les images des étincelles successives dans les perles eussent des longueurs égales aux intervalles obscurs. Il était alors facile de déduire la durée de l'étincelle, de la vitesse du disque et du nombre des perles.

Pour connaître la vitesse du disque, on appuyait une carte sur le bord d'une des roues de l'engrenage qui mettait le disque en mouvement, et on prenait l'unisson du son entendu à l'aide d'un instrument de musique.

Connaissant ce son, on avait le nombre de ses vibrations par seconde; ce nombre, divisé par le nombre des dents de la roue, donne le nombre de tours par seconde de cette roue, d'où l'on passe aisément au nombre de tours du disque, quand on a compté les dents des diverses roues de l'engrenage.

J'ai eu ainsi l'occasion d'observer une loi que je crois générale, car les limites entre lesquelles elle s'est manifestée sont étendues, comme on peut le voir dans le tableau suivant. Je l'ai énoncée à la Société Philomathique le 13 mai 1865 (¹).

Sixième loi. — *La durée de l'étincelle de rupture est proportionnelle à l'intensité du courant.*

Intensité du courant. I.	Nombre de vibrations doubles du son rendu par la carte. N.	I × N	Durée de l'étincelle. s
1,1721	321	376,1	0,0050
1,1106	289	320,9	0,0056
1,0616	357	378,6	0,0046
1,0265	343	352,1	0,0047
0,9657	386	372,7	0,0042
0,8847	435	384,8	0,0037
0,7954	453	360,3	0,0035
0,7089	515	365,0	0,0031
0,6619	536	354,7	0,0030
0,6536	579	377,9	0,0028
0,5949	603	358,7	0,0027
0,5164	772	398,6	0,0021
0,4770	714	340,6	0,0022
0,3739	864	323,0	0,0011
0,2679	1372	367,5	0,0008
		moy. 354,0	

(¹) Journal *l'Institut* du 31 mai 1865.

L'intensité était mesurée à l'aide d'une boussole de tangentes; en multipliant les valeurs de I par 2,274, on les réduira à l'unité de courant qui dégage 1 milligramme d'hydrogène par minute. En divisant N par 26, on obtient le nombre de tours que le disque effectue par seconde. Il y avait huit perles équidistantes sur la circonférence du disque. Par suite, la durée de l'étincelle est $\frac{1}{16}$ de la durée d'un tour,

$$t = \frac{26}{N \times 16}.$$

Les produits $I \times N$ sont assez peu différents pour qu'on admette leur égalité. Par conséquent les quotients $\frac{I}{t}$ sont aussi égaux, ce qui démontre la loi.

La principale cause d'erreur dans ce genre d'observations est dans l'appréciation des arcs lumineux sur le disque tournant. L'éclat de l'étincelle est variable pendant le temps de sa durée; il diminue graduellement avant que la lumière disparaisse, de sorte que les arcs lumineux présentent l'aspect de lignes s'amincissant vers une de leurs extrémités. Il est donc assez difficile de régler l'égalité de ces arcs et des intervalles obscurs. Il faut ajouter à cela que les rhéophores ne se séparent pas exactement de la même manière à chaque interruption, ce qui augmente la difficulté. Néanmoins, quand on emploie une pointe de platine oscillant sur du mercure bien pur, ces irrégularités ne sont pas très-grandes, et la loi devient manifeste. Dès que les oscillations ont été un peu nombreuses, la surface du mercure se ternit et les irrégularités troublent le phénomène. Il convient donc d'observer les premières oscillations sur une couche de mercure parfaitement propre.

Les expériences précédentes ont été faites de cette manière; le circuit comprenait une bobine avec son noyau de fer.

Les intensités inscrites dans le tableau ont été obtenues

soit en changeant le nombre des couples de la pile, soit en changeant la résistance à l'aide du rhéostat.

La durée de l'étincelle est la même pour la même intensité, quelles que soient la force électromotrice et la résistance totale.

On constate aisément, à l'aide de l'appareil que je viens de décrire, les résultats suivants :

1° La durée de l'étincelle augmente par l'introduction d'un noyau de fer dans la bobine, et plus avec un faisceau de fil qu'avec un noyau plein. Dans mon appareil, la présence du faisceau doublait la durée.

2° La durée de l'étincelle est deux fois moindre quand elle éclate à travers l'alcool que quand elle éclate dans l'air. Cette durée est aussi plus régulière avec l'alcool. On sait que, dans ce cas, l'alcool est rapidement noirci par du mercure divisé que les interruptions projettent en tous sens. Il faut donc mesurer la durée des premières étincelles qui éclatent, et renouveler fréquemment le liquide. Il est clair que, dans ces observations, il est inutile de produire les intermittences à l'aide d'un électro-aimant semblable à celui de la *fig.* 2, p. 391. On peut les produire isolément d'une manière quelconque, pourvu que la séparation du platine et du mercure s'opère toujours avec la même rapidité. Je ne m'arrêterai pas à décrire les dispositions diverses que j'ai employées.

3° La durée de l'étincelle est un peu plus courte dans l'eau distillée que dans l'alcool.

4° Elle est considérablement diminuée, quand on fait communiquer la pointe de platine et le mercure respectivement avec les armatures d'un grand condensateur. Dans ce cas, les arcs lumineux du disque tournant paraissent formés par une suite de points brillants; on conclut de là que l'étincelle, unique en apparence, se compose d'une suite d'étincelles de très-courte durée, comme l'étincelle d'une bouteille de Leyde. Ces effets ne se produisent que

si le condensateur est d'une étendue convenable, qui dépend de la pile employée. Ainsi celui que j'employais diminuait considérablement la durée de l'étincelle avec une dizaine de couples de Bunsen, tandis qu'il ne produisait pas d'effet sensible avec 40 couples. La durée de l'étincelle avec 40 couples, et la bobine pleine, était d'environ $0^s,0197$.

C'est en variant de ces diverses manières la durée de l'étincelle, que j'ai constaté la constance de k [1]. M. Bertin a aussi observé que le condensateur n'exerçait aucune influence sur les intensités moyennes des courants discontinus.

Je conclus de la constance de k que l'aire CDE est négligeable (*fig.* 1, p. 386). Car, si elle ne l'était pas, elle croîtrait avec la durée CE de l'étincelle, et la différence

$$I' - I'' = n(\text{aire OGB} - \text{aire CDE})$$

décroîtrait.

Or, rappelons-nous que le voltamètre à eau contient toujours de l'oxygène mêlé à l'hydrogène; il semble que l'aire CDE soit remplacée par l'aire CDFE; c'est-à-dire qu'il y ait à la rupture du circuit une succession d'effets dynamiques contraires. Il ne serait pas étonnant alors que leur somme algébrique fût négligeable, bien que leurs divers termes ne le fussent pas. Les expériences actuelles ne suffisent pas pour résoudre cette question; mais sans affirmer l'absence des effets dynamiques à la rupture, nous devons admettre que les choses se passent relativement aux intensités des courants discontinus, comme si ces effets n'existaient pas.

Nous sommes ainsi amenés à regarder l'étincelle de rupture comme un phénomène statique, sans action appréciable sur la boussole.

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* (séance du 10 avril 1865).

§ VI. — Actions électrochimiques.

Septième Loi. — *Lorsqu'un courant discontinu traverse une bobine et un électrolyte, le poids de la matière décomposée est chimiquement équivalent au poids de la matière composée dans chaque élément de la pile* (1).

En d'autres termes, la loi découverte par Faraday dans les circuits continus, et qui s'applique, d'après les recherches de M. Pouillet, aux courants discontinus sans réactions intérieures, se vérifie aussi avec les courants discontinus qui sont accompagnés de telles réactions.

Dans le tome LIV des *Annales de Chimie et de Physique*, M. Matteucci décrit des expériences, où il compare l'hydrogène du voltamètre au cuivre déposé sur les lames positives d'une pile de Daniell. La quantité d'hydrogène est constamment inférieure à celle qui équivaut au poids du cuivre déposé dans chaque élément. M. Matteucci attribue cette différence à la recombinaison des gaz de l'eau, ce qui est d'autant plus admissible que l'hydrogène dégagé est toujours mélangé avec une quantité notable d'oxygène. Mes expériences sont conformes à l'opinion du savant physicien italien.

L'électrolyte est une solution de sulfate de cuivre qui doit être pur; car, d'après les expériences de M. Soret, de Genève, sur la loi de Faraday, de petites quantités de fer mêlées au sel empêchent le dépôt du cuivre.

La pile est formée de quatre couples de Daniell bien isolés.

L'élément positif du couple est intérieur, afin qu'on puisse peser les lames de cuivre. J'ai pris les éléments rectangulaires de Bunsen, en remplaçant l'acide azotique et la plaque de charbon par la solution de sulfate de cuivre et

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* (séance du 10 avril 1865).

une petite lame de cuivre. Il est indispensable de bien isoler la pile, sans quoi des dérivations s'établissent, et le poids du cuivre déposé dans l'électrolyte est toujours inférieur à celui qui est deposé dans chaque élément.

Voici quelques résultats.

Poids du cuivre déposé dans l'électrolyte.	Poids du cuivre déposé dans chaque élément de la pile.	Durée de l'expérience.
mgr	mgr	
37,0	37,2	20 minutes.
39,0	38,8	60 »
12,0	11,8	60 »

Pour avoir les nombres de la deuxième colonne, on pesait ensemble les quatre lames de la pile, et on prenait le quart de l'augmentation de leur poids.

Dans la dernière expérience, on avait intercalé un voltamètre à eau dans le circuit, et on a recueilli au fil négatif $5^{cc},2$ de gaz. Après avoir laissé un bâton de phosphore dans le gaz pendant une heure, on a eu un résidu de $4^{cc},9$. Le poids de l'hydrogène correspondant à ce volume, d'après la température et la pression, est $0^{mgr},4$, équivalant à $12^{mgr},3$ de cuivre. Ce nombre est un peu trop fort, ce qui peut tenir à ce que tout l'oxygène du mélange n'était pas absorbé. Ainsi, d'après cette expérience, le voltamètre à eau s'accorderait avec le voltamètre à sulfate de cuivre. Dans toutes les expériences précédemment décrites, les indications du voltamètre ont peu différé de celles de la boussole, tandis que, dans celles de M. Matteucci, le désaccord a été notable. Cela s'explique par la lenteur de mes interruptions. Le nombre des interruptions n'a pas dépassé 500 par minute; dans les expériences de M. Matteucci il était compris entre 1800 et 5500. J'ai en effet observé que, dans de telles circonstances, l'oxygène se trouvait mêlé à l'hydrogène dans une forte proportion. Il serait intéressant de faire de cette question l'objet d'une recherche spéciale.

Il m'a été impossible d'arriver à quelque résultat exact en pesant le zinc de la pile. Je n'ai pu obtenir de zinc amalgamé n'attaquant pas l'eau acidulée sulfurique lorsque le circuit est ouvert.

§ VII.

Huitième loi. — *Lorsqu'un circuit voltaïque contenant une bobine est interrompu à l'aide d'une pointe métallique oscillant sur une couche de mercure, et qu'un fil de dérivation sans circonvolutions unit la pointe au mercure, l'effet des réactions électriques de la bobine consiste à diminuer l'intensité moyenne dans le circuit principal et à l'augmenter dans le circuit dérivé de quantités inversement proportionnelles aux résistances de ces circuits* [1].

Voici la marche suivie dans chaque expérience.

La pointe de platine de l'interrupteur (*fig.* 2, p. 391) plongeant dans le mercure, on mesure l'intensité I du courant. On remplace la bobine par un fil de platine d'égale résistance et sans circonvolutions, d'après la méthode décrite au § IV.

On fait osciller la pointe de platine assez lentement pour que le courant ait le temps d'atteindre son maximum d'intensité à chaque immersion. On a expliqué au § II comment on peut reconnaître si cette condition est satisfaite. On compte le nombre des oscillations dans un temps donné, et on mesure l'intensité I' dans le circuit principal, et aussi l'intensité i' dans le fil de dérivation.

On répète la même manipulation en remettant la bobine dans le circuit principal, et on a ainsi les intensités I'' dans ce circuit, et i'' dans le fil de dérivation.

Enfin, on détermine par la méthode du § IV la résistance R du circuit principal et la résistance R' du fil de dérivation.

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* (séance du 10 avril 1865).

L'expérience serait faite commodément si l'on disposait de deux rhéomètres, l'un dans le circuit principal, l'autre dans le circuit dérivé, parce qu'on pourrait observer simultanément I', i' d'une part, et I'', i'' de l'autre. Je n'ai employé qu'un seul rhéomètre, et la manipulation est un peu plus longue.

Par exemple, pour observer I', on met le rhéomètre dans le circuit principal, et un fil de même résistance dans le circuit dérivé; on arrête l'interrupteur après avoir mesuré I'_1, puis on intervertit les positions du rhéomètre et de son équivalent, celui-ci passant dans le circuit principal, et le rhéomètre dans le circuit dérivé. On remet l'interrupteur en mouvement; on observe i'. La pile pouvant avoir varié, on répète une nouvelle mesure I'_2 comme la première fois, et on prend la moyenne des deux valeurs observées, $I' = \frac{I'_1 + I'_2}{2}$.

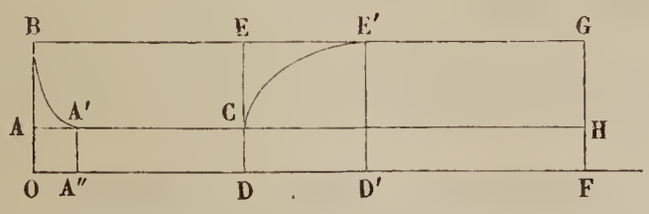
On suit la même méthode pour la mesure de I'', i''. On s'assure à la fin que I n'a pas changé.

L'expérience montre que

$$I' > I'' \quad \text{et} \quad i' < i''.$$

Cela est aisé à expliquer. Considérons le circuit sans bobine. Au moment où la pointe de platine sort du mercure, la résistance du circuit passe de la valeur R à la valeur $R + R'$. Par conséquent, l'intensité du courant variable passe de la valeur I à la valeur $i < I$. Le changement a lieu sans durée appréciable. Quand la pointe touche le mercure, l'effet inverse a lieu, l'intensité passe brusquement

Fig. 5.



de i à I. La *fig.* 5 montre la loi de l'intensité pendant chaque oscillation de l'interrupteur.

OB mesure I, OA mesure i; à l'ouverture la ligne BA représente le changement brusque d'intensité; tant que dure l'interruption, l'intensité reste OA, et la droite AC, parallèle à l'axe des temps, indique la constance du courant. A la fermeture, qui a lieu après le temps OD, le courant reprend l'intensité DE = OB. Il la conserve pendant toute la durée DF du reste de l'oscillation, et la droite EG, parallèle à OF, représente cette constance du courant. L'aire totale OACEGF mesure donc l'intensité totale pendant l'oscillation, et, s'il y a n oscillations dans l'unité de temps,

$$I' = n.\mathrm{OACEGF}.$$

Quant à l'intensité totale i' observée dans le fil de dérivation, il est clair qu'elle est donnée par la relation

$$i' = n.\mathrm{OACD}.$$

Cela posé, supposons la bobine dans le circuit principal. A la sortie de la pointe du mercure, l'intensité passe rapidement de OB à OA, parce que la durée de l'étincelle de rupture est très-petite; au lieu de la ligne de AB qui représente l'abaissement instantané de l'intensité, on a une ligne BA′ très-voisine de BA, et OA″ mesure la durée de l'état variable. A la sortie de la pointe, au lieu de la ligne CE, on a une ligne CE′ qui s'écarte notablement de la précédente, parce que la durée de l'état variable dépend exclusivement des réactions électriques du courant, qui sont supposées exister. DD′ > OA″ représente la durée de cet état variable. Il est évident que l'aire CEE′ > ABA′. Or, pendant l'oscillation de l'interrupteur, on a

$$I'' = n\,(\mathrm{ABA'} + \mathrm{OACEGF} - \mathrm{CEE'}),$$

ou bien

$$I'' = I' - n\,(\mathrm{CEE'} - \mathrm{ABA'});$$

donc

$$I'' < I'.$$

D'autre part,

$$i'' = n\,(\mathrm{ABA'} + \mathrm{OACD}) = i' + n\,.\,\mathrm{ABA'};$$

donc

$$i'' > i'. \qquad \text{C. Q. F. D.}$$

Ce raisonnement ne conduit pas à trouver une relation entre $\mathrm{I}' - \mathrm{I}''$ et $i'' - i'$, parce que ces quantités dépendent de la forme des courbes BA', CE'. On va voir comment l'experience établit une relation simple entre ces quantités et les résistances R, R' définies plus haut.

Voici quelques observations faites avec le voltamètre. Cet instrument, comme on l'a dit précédemment, ne donne pas de résultats assez précis; aussi n'ai-je pas multiplié les expériences. Les intensités sont mesurées par le volume de l'hydrogène dégagé en une minute, mesuré en centimètres cubes. L'unité de résistance est la même que précédemment.

I	I'	I''	i'	i''	R	R'	(I'—I'')R	$(i''-i')$R'	n	Pile.
cc	cc	cc	cc	cc						
4,460	3,222	2,880	0,667	0,960	0,971	0,969	0,0543	0,0532	475	6 Bunsen.
»	4,570	3,881	0,740	1,100	0,948	1,924	0,6532	0,6566	475	8 »

Les expériences faites avec la boussole des tangentes sont beaucoup plus sûres. Elles démontrent bien la loi

$$(\mathrm{I}' - \mathrm{I}'')\,\mathrm{R} = (i'' - i')\,\mathrm{R}'.$$

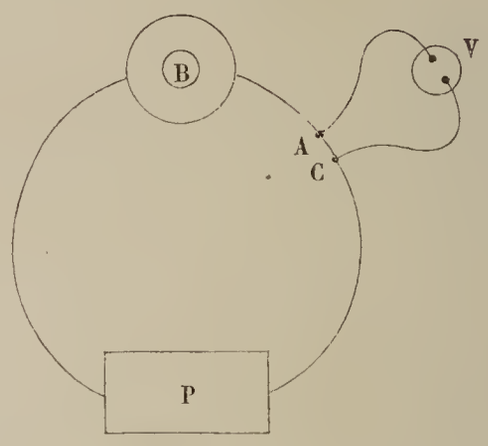
Dans le tableau suivant, les intensités sont rapportées à celles du courant qui fait dévier ma boussole de 45 degrés.

I	I'	I''	i'	i''	R	R'	(I'—I'')R	$(i''-i')$R'	n	Pile.
,0188	0,7813	0,6903	0,2125	0,2843	0,518	0,588	0,0471	0,0422	475	3 Bsen
,0058	0,7142	0,5828	0,1539	0,2209	0,520	1,011	0,0681	0,0677	475	3 Bsen
,2806	1,5766	1,1234	0,2067	0,3278	0,554	2,006	0,2511	0,2429	475	7 Bsen
,2806	1,5412	0,9855	0,1463	0,2473	0,554	2,969	0,3080	0,2999	475	7 Bsen
,8441	0,6494	0,6040	0,1524	0,1853	1,4874	2,008	0,0675	0,0662	475	7 Bsen
,3560	1,5130	0,9481	0,1602	0,2597	0,524	2,971	0,2960	0,2967	475	7 Bsen

Les expériences précédentes expliquent le fait qui a été observé par M. de la Rive en 1843, et qui l'a conduit au condensateur électrochimique.

Ce célèbre physicien a découvert que, si l'on établit un circuit intermittent contenant une bobine B et un voltamètre V placé de telle sorte que le courant le traverse au moment où l'interruption a lieu entre les points A et C (*fig.* 6), la décomposition de l'eau est beaucoup plus active.

Fig. 6.



On voit maintenant que cette augmentation dépend des résistances des portions de circuit ABPC et AVC. Elle est d'autant plus grande que la résistance du voltamètre est moins considérable devant celle de la pile et de la bobine.

L'originalité de la découverte de M. de la Rive consiste en ce qu'une pile dont le courant est incapable de décomposer l'eau lorsque le circuit est formé par la pile P, la bobine B, et le voltamètre V, devient capable de la décomposer dès que l'interrupteur placé entre les points A et C est mis en mouvement. Cela s'explique immédiatement sur la *fig.* 5, p. 419.

Soit $T = OF$ la durée d'une oscillation de l'interrupteur; si celui-ci est ouvert, on a dans le circuit l'intensité $i = OA$, et pendant le temps T on a une intensité totale $OAHF = iT$. Si l'interrupteur fonctionne, on a dans le même temps

$$i''T = ABA' + OACD.$$

Si le courant continu ne peut décomposer l'eau, les aires OAHF, OACD sont nulles, et il reste

$$i''T = ABA'.$$

C'est ce terme qui représente l'hydrogène dégagé par l'extra-courant d'ouverture à chaque oscillation. Il est évident que ce terme augmente quand i diminue, et le phénomène observé par M. de la Rive est un cas limite.

La loi précédente se déduit de la formule fondamentale de M. Helmholtz lorsqu'on suppose que l'état permanent est atteint à chaque intermittence.

Soient, outre les notations déjà employées,

$$R_1 = R + R';$$

T la durée de l'immersion de la pointe de platine de l'interrupteur dans le mercure;

T', celle de l'émersion de cette pointe.

Supposons d'abord la bobine remplacée par un fil de même résistance; l'intensité du courant discontinu atteint les valeurs $\frac{E}{R}$ pendant l'immersion, et $\frac{E}{R_1}$ pendant l'émersion; à cause de la faible longueur du circuit, on peut admettre que le changement d'intensité est instantané. Par conséquent, s'il y a n intermittences en 1 minute, l'intensité moyenne observée dans le circuit principal est

$$(6) \qquad I' = \frac{nET}{R} + \frac{nET'}{R_1};$$

et elle est dans le circuit dérivé

$$(7) \qquad i' = \frac{nET'}{R_1};$$

car l'intervalle de dérivation est négligeable, et le courant dérivé pendant l'immersion l'est aussi.

Supposons maintenant la bobine placée dans le circuit principal; lorsque l'immersion a lieu, l'intensité varie de $\frac{E}{R_1}$ à $\frac{E}{R}$, puisqu'on suppose la durée T suffisamment grande, et à une époque t quelconque, comptée à partir du

moment où la pointe touche le mercure, elle est représentée par la formule déjà citée de M. Helmholtz :

$$i = \frac{E}{R} - \frac{P}{R}\frac{di}{dt}.$$

L'intégrale générale de cette équation est

$$i = \frac{E}{R} + Ce^{-\frac{R}{P}t},$$

C étant la constante arbitraire.

Pour la déterminer on a $i = \frac{E}{R_1}$ pour $t = 0$; par suite

$$i = \frac{E}{R} - \left(\frac{E}{R} - \frac{E}{R_1}\right) e^{-\frac{R}{P}t}.$$

L'intensité totale pendant la durée T de l'immersion est

$$\int_0^T i\,dt = \frac{ET}{R} - \frac{PE}{R}\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_1}\right)\left(1 - e^{-\frac{R}{P}T}\right).$$

Lorsque l'émersion a lieu, l'intensité décroît de $\frac{E}{R}$ à $\frac{E}{R_1}$; et à une époque t quelconque, comptée à partir du moment où la pointe cesse de toucher le mercure, on a, pour déterminer cette indentité i_1,

$$i_1 = \frac{E}{R_1} - \frac{P}{R_1}\frac{di_1}{dt};$$

d'où l'on tire comme précédemment

$$\int_0^{T'} i_1\,dt = \frac{ET'}{R_1} + \frac{PE}{R_1}\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_1}\right)\left(1 - e^{-\frac{R_1}{P}T'}\right).$$

Cela posé les intensités moyennes sont dans le circuit principal,

$$I'' = n\int_0^T i\,dt + n\int_0^{T'} i_1\,dt$$

et dans le circuit dérivé

$$i'' = n\int_0^{T'} i_1\,dt.$$

Si l'on suppose T et T′ assez grands pour que l'état permanent soit atteint dans chaque période, on peut regarder $e^{-\frac{R}{P}T}$ et $e^{-\frac{R_1}{P}T'}$ comme négligeables, et on a simplement

$$(8) \qquad I'' = nE\left(\frac{T}{R} - \frac{T'}{R_1}\right) - nPE\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_1}\right)^2,$$

$$(9) \qquad i'' = \frac{nET'}{R_1} + \frac{nPE}{R_1}\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_1}\right).$$

On tire immédiatement des équations (6) (7) (8) et (9)

$$\frac{I' - I''}{i'' - i'} = \frac{R'}{R} \qquad \text{C. Q. F. D.}$$

§ VIII.

Neuvième Loi. — *Conversion d'effet dynamique en effet statique.*

On voit sur les nombres du tableau précédent, que le produit $(I' - I'')R = (i'' - i')R'$ augmente avec R′, lorsque I ne change pas.

Mais il n'augmente pas aussi rapidement que R′. Il en résulte que $i'' - i'$ diminue, quand R′ augmente. Or, l'étincelle de rupture augmente en même temps, elle devient plus grosse et plus bruyante.

Nous savons que sur la *fig.* 5, p. 419,

$$i'' - i' = n.\mathrm{ABA}'.$$

Donc quand l'étincelle de rupture éprouve un accroissement, l'aire ABA′, qui mesure l'effet dynamique de l'extracourant d'ouverture, éprouve une diminution.

Il est évident qu'une partie de l'effet des réactions du circuit lui-même cesse alors d'être dynamique, pour devenir statique.

Au lieu d'être réparti dans tout le circuit, il est concentré au point d'interruption, et il s'opère une sorte de

transformation d'énergie active en énergie potentielle. La force électrique, au lieu d'être dépensée dans le circuit, prend l'état de tension ; cet état ne dure qu'un instant très-court, et la décharge effectuée par étincelle n'est autre chose qu'une nouvelle transformation de l'énergie potentielle en énergie active ; mais cette fois elle est locale.

S'il n'y avait pas d'étincelle de rupture, on aurait une valeur maxima pour $i'' - i'$; c'est-à-dire pour l'aire ABA′ qui mesure l'effet dynamique des réactions à l'ouverture.

Il semble naturel de penser que ce maximum est justement égal à l'aire CEE′, et par conséquent on aurait dans ce cas, d'après les expressions données p. 420,

$$I' - I'' = 0.$$

L'expérience est favorable à cette prévision.

En prenant pour le circuit dérivé un fil de résistance R′ très-petite, on évite l'étincelle de rupture, et la boussole placée dans le circuit principal n'indique pas de différence sensible entre les valeurs de I′ et de I″.

Cette expérience n'est autre chose qu'une forme nouvelle du fait déjà connu, qu'on énonce ordinairement en disant que les extra-courants d'ouverture et de fermeture sont dus à des quantités égales d'électricité.

En supprimant le fil de dérivation R′, on obtient une étincelle de rupture beaucoup plus grosse et une valeur maxima de $I' - I''$. Dans ce cas, l'extra-courant d'ouverture n'a pas d'effet dynamique appréciable, et son effet est statique ; la transformation de l'énergie active en énergie potentielle est la plus grande possible pour le circuit considéré. Autrement, l'aire CDE de la *fig.* 1, p. 386, est négligeable, et l'on a

$$I' - I'' = n.\mathrm{OGB},$$

ce qui est conforme aux observations que j'ai faites dans le § V.

Je suis ainsi conduit à formuler la loi suivante.

Neuvième Loi. — *Lorsqu'une étincelle éclate à la rupture du circuit, elle est le résultat de la transformation de l'électricité dynamique en électricité de tension, et à l'effet statique obtenu correspond une disparition d'effet dynamique.*

Cette loi s'étend aux effets de tension appréciables aux électroscopes que l'on observe lorsque le circuit est suffisamment isolé. Il serait intéressant de mesurer exactement ces effets, afin que la corrélation que je viens d'énoncer fût rigoureusement démontrée. Tous les faits que j'ai observés dans le cours de ces recherches, mais que je renonce à décrire ici parce qu'ils ne sont pas suffisamment précis, me conduisent à généraliser cette loi.

CONCLUSION.

Ces recherches montrent que :

1° Tous les effets dynamiques des courants discontinus s'expliquent, quand on admet qu'à la fermeture et à l'ouverture l'intensité variable satisfait à la formule de M. Helmholtz :

$$iR = E - P\frac{di}{dt}.$$

Cette formule exprime que la force électromotrice qui règne dans le circuit à l'époque t est égale à la force électromotrice qui correspond à l'état permanent du courant continu, diminuée d'une quantité proportionnelle à la vitesse de l'accroissement de l'intensité à l'époque considérée. Cette dernière quantité joue le rôle d'une force électromotrice inverse à la fermeture, lorsque $\frac{di}{dt} > 0$, et celui d'une force électromotrice directe à l'ouverture, lorsque $\frac{di}{dt} < 0$.

2° L'effet produit à l'ouverture, lorsqu'il y a une étincelle, n'est pas simplement dynamique, c'est-à-dire appré-

ciable à la boussole ou au voltamètre : une partie de cet effet est statique. Les variations de l'étincelle de rupture sont en corrélation avec celle de l'effet dynamique. Dans un langage figuré on peut dire que l'action dynamique de l'électricité est convertie en action statique. Ces deux manières d'être de l'électricité à la rupture correspondent aux deux formes de l'*énergie*, active ou potentielle, que présentent toutes les forces de la nature.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. WURTZ.

Sur l'alizarine et l'anthracène; par MM. C. Graebe et Liebermann [1].

Lorsqu'on chauffe l'alizarine avec de la poudre de zinc, il se forme un carbure d'hydrogène, $C^{14}H^{10}$, qui se confond par ses propriétés avec l'anthracène. Il donne, avec l'acide picrique, la combinaison rouge caractéristique. L'anthracène est le seul produit de cette réaction et peut être obtenu facilement à l'état de pureté. L'alizarine apparaît donc comme un dérivé de l'anthracène et doit posséder la formule

$$C^{14}H^{8}O^{4},$$

qui s'accorde d'ailleurs avec les analyses anciennes de Schunck et Robiquet et récentes de MM. Bolley et Rosa, mieux que la formule généralement admise $C^{10}H^{6}O^{3}$. Se fondant sur l'analogie des propriétés physiques de l'alizarine avec celles de l'acide chloroxynaphtalique et de l'oxynaphtoquinone de MM. Martius et Griess, les auteurs ont cru pouvoir attribuer à l'alizarine la formule rationnelle

$$C^{14}H^{6}(O^{2})''(OH)^{2},$$

qui exprime que l'alizarine est la dioxyanthraquinone, c'est-à-dire un dérivé dihydroxylique d'une anthraquinone, $C^{14}H^{8}(O^{2})''$, la

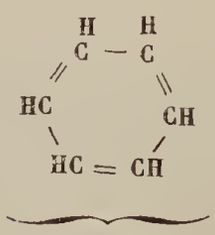
[1] *Zeitschrift für Chemie*, nouvelle série, t. IV, p. 279.

benzoquinone, c'est-à-dire la quinone proprement dite, étant $\mathrm{C}^6\mathrm{H}^4(\mathrm{O}^2)''$, et la naphtoquinone, $\mathrm{C}^{10}\mathrm{H}^6(\mathrm{O}^2)''$. L'oxynaphtoquinone de MM. Martius et Griess est donc un corps analogue à l'alizarine, sans être isomérique avec elle.

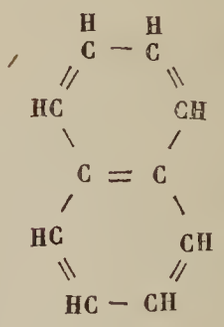
Ce fait que l'alizarine est un dérivé de l'anthracène permet, d'un autre côté, de poser une conclusion concernant la constitution de ce dernier carbure d'hydrogène. M. Limpricht ayant obtenu l'anthracène par synthèse avec le chlorure de benzyle, on pouvait supposer que ce carbure d'hydrogène est un acétylène diphénylé, c'est-à-dire un acétylène dont les atomes d'hydrogène seraient remplacés par deux groupes phényliques

$$\mathrm{C}^6\mathrm{H}^5 - \mathrm{C} \equiv \mathrm{C} - \mathrm{C}^6\mathrm{H}^5.$$

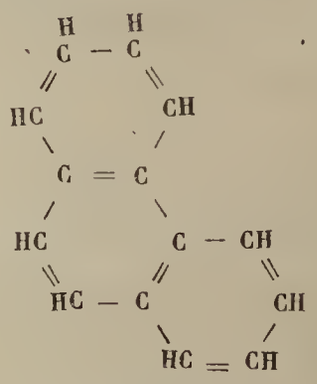
Toutefois cette formule n'est pas admissible par la raison que l'alizarine dérivée de l'anthracène donne en s'oxydant de l'acide phtalique. D'un autre côté, en comparant les formules de la benzine $\mathrm{C}^6\mathrm{H}^6$, de la naphtaline $\mathrm{C}^{10}\mathrm{H}^8$, de l'anthracène $\mathrm{C}^{14}\mathrm{H}^{10}$, on constate entre elles une différence $n\mathrm{C}^4\mathrm{H}^2$. Il est donc probable que l'anthracène est formé de 3 cercles benziques, comme la naphtaline est formée de 2 cercles benziques.



Benzine.

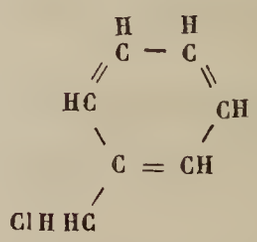


Naphtaline.



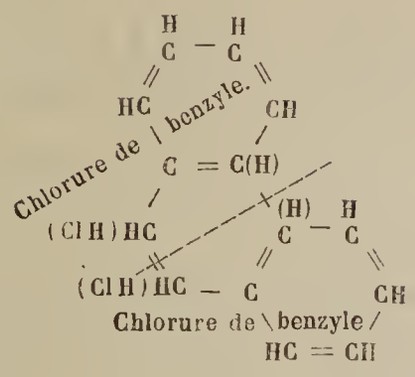
Anthracène.

Le chlorure de benzyle possédant la constitution



on s'explique naturellement la formation de l'anthracène par la

soudure de 2 molécules de ce corps, chacune d'elles perdant H Cl et H.



En effet, dans chaque noyau benzique un atome d'hydrogène (H) étant éliminé, les deux restes se soudent par deux atomes de carbone, comme dans la formation du diphényle. En même temps, chacune des chaînes latérales perdant (H Cl), les deux atomes de carbone de ces chaînes ne retiennent chacun qu'un atome d'hydrogène et se soudent l'un à l'autre par deux atomicités. C'est ainsi que se forme le cercle benzique intermédiaire. On voit, en effet, que la formule précédente est celle de l'anthracène si l'on suppose enlevés deux atomes (H) et deux molécules (H Cl).

Sur l'alizarine et la purpurine; par M. A. Strecker (1).

L'auteur avait proposé pour l'alizarine la formule

$$C^{10}H^{6}O^{3}.$$

Toutefois l'acide chloronaphtalique $C^{10}H^{5}ClO^{3}$ qu'on devait envisager comme de l'alizarine monochlorée, ne donnant pas d'alizarine par le fait de la substitution de l'hydrogène au chlore, M. Strecker a conçu quelques doutes sur l'exactitude de la formule $C^{10}H^{6}O^{3}$ et a répété, en conséquence, les analyses d'alizarine. Elles l'ont conduit à attribuer à ce corps la formule

$$C^{14}H^{8}O^{4}$$

qu'il a publiée en 1866.

---

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouvelle série, t. IV, p. 263.

Voici les nouvelles analyses :

	I.	II.	III.	IV.	$C^{14}H^{8}O^{4}$.
Carbone.....	69,98	69,86	69,61	69,85	70,00
Hydrogène...	3,64	3,61	3,53	3,46	3,33
Oxygène.....	»	»	»	»	26,67
					100,00

L'alizarine se dissout abondamment dans l'acide nitrique fumant froid : bientôt il se sépare de la liqueur un corps nitré jaune, cristallin. Ce corps se dissout dans l'eau chaude, et si l'on fait bouillir il se sépare, au bout de quelque temps, une poudre cristalline rouge en même temps qu'il se dégage une petite quantité de bioxyde d'azote. Le corps rouge peut être purifié aisément par cristallisation dans l'alcool. C'est la *nitro-oxyalizarine* $C^{14}H^{7}(AzO^{2})O^{5}$. Elle se dissout dans la potasse, comme la purpurine, en formant une solution rouge-groseille, et dans l'alun en donnant une liqueur d'un rouge clair. La combinaison potassique s'obtient sous forme de flocons bruns, lorsqu'on ajoute de la potasse alcoolique à une solution alcoolique de nitro-oxyalizarine. Elle renferme

$$C^{14}H^{5}K^{2}(AzO^{2})O^{5}.$$

La nitro-oxyalizarine peut être envisagée comme la nitropurpurine, car la purpurine est l'oxyalizarine et l'on doit attribuer à la purpurine la formule

$$C^{14}H^{8}O^{5}$$

qui s'accorde parfaitement avec les analyses de M. Schützenberger.

Transformation des acides gras en alcools de la série parallèle; par M. O. Veiel (1).

Oxydation des acides butyrique et valérique par le protoxyde de manganèse et l'acide sulfurique. — On a introduit dans un cornue tubulée un mélange de parties égales d'acide sulfurique

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVIII, p. 160 (nouvelle série, t. LXXII); novembre 1868.

et d'eau, et l'on y a ajouté $\frac{1}{6}$ de peroxyde de manganèse finement pulvérisé. Un entonnoir à robinet, dont la pointe descendait au milieu du liquide, a été engagé dans la tubulure de la cornue, dont le col était incliné en haut, et celle-ci a été mise en communication avec un refrigérant descendant. Après avoir porté à l'ébullition le mélange acide, on y a laissé tomber, goutte à goutte, de l'acide butyrique pur, jusqu'à ce que la couleur du liquide indiquât la disparition de la plus grande partie du peroxyde. L'ébullition ayant été continuée encore pendant quelque temps, on a interrompu l'opération pour la recommencer avec un nouveau mélange.

Le produit distillé était formé de deux couches, une inférieure aqueuse, renfermant de l'acide butyrique, une supérieure éthérée. On a neutralisé le tout et on a distillé. Le produit de la distillation était de l'eau au-dessus de laquelle se trouvait une couche d'un liquide éthéré. Avec 750 grammes d'acide butyrique on a obtenu environ 30 grammes de ce dernier. Ce produit éthéré a passé à la distillation de 116 à 145 degrés. C'était un mélange. Décomposé par la potasse, il a donné l'acide butyrique. D'après sa composition et son point d'ébullition, on peut l'envisager comme un mélange de butyrate de propyle et de butyrate d'éthyle.

L'acide valérique ayant été soumis au même procédé d'oxydation, on a obtenu de même un liquide éthéré qui s'est formé en plus petite quantité que dans le cas précédent et qui s'est trouvé être du valérate de méthyle pur $C^6H^{12}O^2$.

Lorsqu'on oxyde l'acide acétique par un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, le liquide qui passe à la distillation est doué d'une odeur éthérée : mais la quantité d'éther formée est trop peu considérable pour qu'il soit possible de l'isoler.

Transformation de l'anhydride acétique en alcool éthylique ; par M. Ed. Linnemann (1).

Lorsqu'on ajoute de l'anhydride acétique à de l'amalgame de sodium finement pulvérisé, il se produit une vive réaction et l'on

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 249 (nouvelle série, t. LXXII); novembre 1868.

perçoit immédiatement l'odeur de l'aldéhyde, dans le cas où les matières n'étaient pas absolument sèches. Si l'on ajoute ensuite de l'eau, en présence d'un excès d'amalgame de sodium, l'odeur de l'aldéhyde finit par disparaître et l'on peut constater la présence de l'alcool dans la liqueur. La formation de ce corps est due à une réduction de l'anhydride acétique :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O - O = 2(C^2H^3O) \quad (^1)$$

$$2(C^2H^3O) + H^2 = 2(C^2H^3O.H)$$

$$2(C^2H^3O.H) + 2H^2 = 2(C^2H^5.OH)$$

Pour effectuer cette réduction de l'anhydride acétique, l'auteur introduit dans un matras 250 grammes d'amalgame de sodium à 4 pour 100 finement pulvérisé et ajoute, par petites portions, 13 grammes d'anhydride en remuant continuellement le vase refroidi à 0 degré. Le tout étant réduit par l'agitation en une poudre sèche, on ajoute à celle-ci de la neige qui fond rapidement, puis une petite quantité d'eau et une nouvelle portion d'amalgame de sodium. La réaction étant terminée, on filtre le liquide aqueux, on le sature par le carbonate de potasse, on décante la couche qui se sépare et on la purifie par plusieurs rectifications. Pur, ce liquide a présenté toutes les propriétés de l'alcool. Avec 400 grammes d'anhydride acétique, on en a obtenu 15 grammes.

Synthèse de l'alcool propylique de fermentation normal ; par M. Ed. Linnemann (²).

I. *Transformation de l'alcool éthylique en propionitrile.* — On a préparé du propionitrile en transformant l'alcool en sulfovinate de potasse et en distillant ce dernier avec du cyanure de potassium. Le produit ayant été soumis à la distillation fractionnée, on a recueilli tout ce qui a passé avant 110 degrés et l'on a distillé ce liquide avec de l'acide chlorhydrique étendu. On a ainsi dé-

---

(¹) C = 12; H = 1; O = 16.

(²) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 251 (nouvelle série, t. LXXII); novembre 1868.

truit le cyanure d'éthyle (l'éthylcarbylamine de M. Gautier); on a saturé le liquide distillé par le carbonate de potasse; on a décanté et l'on a purifié le propionitrile: on en a obtenu 2650 grammes passant de 96 à 97 degrés.

II. *Transformation du propionitrile en anhydride propionique.* — Elle a été effectuée à l'aide de l'acide sulfurique. On emploie poids égaux de propionitrile et d'acide sulfurique monohydraté, en ayant soin d'étendre ce dernier d'eau, dans la proportion de 7 parties d'acide et de 3 parties d'eau. On mélange les deux corps par petites portions, avec la précaution d'attendre chaque fois que le mélange soit refroidi. Après avoir abandonné le liquide à lui-même, pendant douze heures, on le chauffe pendant six heures au bain-marie dans un ballon muni d'un refrigérant ascendant: il se forme deux couches dont l'inférieure cristallise au bout de quelque temps. On les sépare, et, après avoir ajouté de l'eau à la partie concrète, on les distille l'une et l'autre. Il reste du sulfate d'ammoniaque et il passe de l'acide propionique et du propionitrile non altéré. On sépare ce dernier en sursaturant par la soude, et on le traite de nouveau par l'acide sulfurique. Quant à la solution sodique de l'acide propionique, on la fait bouillir pendant quelque temps, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, puis on neutralise par l'acide chlorhydrique et l'on évapore au bain-marie. Le propionate de soude cristallise du sein de la solution concentrée, comme fait l'acétate de soude. L'auteur a obtenu 3 kilogrammes de ce sel, qui est très-soluble dans l'eau et même déliquescent.

On a préparé l'anhydride propionique en faisant réagir le chlorure de propionyle sur le propionate de sodium. Le chlorure de propionyle lui-même a été préparé par l'action du protochlorure de phosphore sur l'acide propionique pur, ce dernier ayant été mis en liberté par l'action du gaz chlorhydrique sur le propionate de soude fondu. L'acide pur bout à 139 degrés sous la pression de $0^m,745$; sa densité à 18 degrés est de 0,992.

L'anhydride propionique bout de 164 à 166 degrés; sa densité à 18 degrés est égale à 1,01.

III. *Transformation de l'anhydride propionique en alcool propylique normal.* — Elle a été effectuée par l'action de l'amal-

game de sodium, avec les précautions qui ont été indiquées plus haut. Pour 20 grammes d'anhydride propionique, on a employé 300 grammes d'un amalgame renfermant 5 pour 100 de sodium. Indépendamment de l'alcool propylique, il se forme une quantité assez notable d'un produit oléagineux. Quant à l'alcool propylique déshydraté par le carbonate de potasse, il commence à bouillir à 89 degrés. On a recueilli tout ce qui a passé avant 110 degrés et on l'a purifié. Sur 100 grammes d'anhydride on a obtenu 4 grammes d'alcool propylique. Ce dernier est un liquide incolore, doué d'une odeur alcoolique faible, soluble en toutes proportions dans l'eau. Il brûle avec une flamme éclairante. Il a passé de 87 à 94 degrés : il n'était donc pas un produit entièrement pur. Traité par l'iode et le phosphore, il a donné un iodure bouillant à 101°,5, sous la pression de $0^{m},746$ et possédant une densité de 1,7012 à 21 degrés.

Le bromure de propyle a été obtenu par l'action de l'acide bromhydrique fumant sur l'alcool. Il est plus dense que l'eau; il bout de 68 à 72 degrés.

Lorsqu'on oxyde l'alcool propylique avec l'acide chromique, on perçoit d'abord une odeur d'aldéhyde et l'on obtient de l'acide propionique. Ainsi l'alcool obtenu par la réduction de l'anhydride propionique est un alcool primaire.

Expériences concernant la transformation de l'alcool isopropylique en alcool butylique; par M. A. Siersch [1].

L'auteur a essayé d'effectuer cette transformation en employant la méthode suivante. L'iodure d'isopropyle, préparé à l'aide de la glycérine, a été converti en cyanure par l'action d'une solution alcoolique de cyanure de potassium. On a obtenu ainsi une liqueur alcoolique qui renfermait un mélange de propionitrile et d'isopropylcarbylamine. Pour détruire ce dernier corps, on a distillé avec de l'acide chlorhydrique. La solution alcoolique du nitrile ayant été traitée par le zinc et l'acide chlorhydrique, on a obtenu un

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 261 (nouvelle série, t. LXXII); novembre 1868.

chlorhydrate d'une butylamine qui a été converti en nitrite et en alcool butylique selon les procédés précédemment décrits. L'alcool butylique ainsi obtenu passait à la distillation entre 75 et 78 degrés. Il était un peu épais, et doué d'une odeur agréable.

L'analyse de ce corps et son point d'ébullition inférieur à celui de l'alcool ordinaire ont démontré qu'il ne constitue point un alcool butylique pur. Il a donné un iodure qui a passé entre 90 et 100 degrés et qui renfermait une quantité d'iode un peu supérieure à celle qu'exige la formule

$$C^4H^9I.$$

Sur l'isopropylamine et la di-isopropylame; par M. A. Siersch (1).

L'auteur a obtenu un mélange de ces deux bases en distillant avec l'acide chlorhydrique le mélange de cyanure d'isopropyle (propionitrile) et d'isopropylcarbylamine (page 436). Les bases séparées des chlorhydrates ont passé à la distillation entre 30 et 90 degrés et ont pu être isolées par distillation fractionnée, l'isopropylamine passant à 31°,5 et la di-isopropylamine à 83°,5.

L'isopropylamine C^3H^9Az (2) est un liquide incolore, mobile, inflammable, doué d'une odeur ammoniacale rappelant l'odeur de la saumure de harengs. Elle est miscible à l'eau en toutes proportions. Elle bout à 31°,5 sous la pression de $0^m,743$. Sa densité à 18 degrés est égale à 0,690. Elle forme avec l'acide chlorhydrique un sel très-déliquescent, qui cristallise en petites aiguilles et qui forme avec le chlorure de platine un sel double cristallisable en belles paillettes dorées, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. L'auteur rappelle que la base que M. Mendius a obtenue en fixant de l'hydrogène sur le propionitrile donne de l'acide propionique, en s'oxydant, comme l'ont montré MM. Chapman et Thorp. Elle renferme donc le propyle normal et constitue la propylamine vraie.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CXLVIII, p. 263 (nouvelle série, t. LXXII); novembre 1868.

(2) C = 12; H = 1; O = 16.

L'isopropylamine ayant été de nouveau convertie en alcool, celui-ci a passé à la distillation de 79°,5 à 80°,5 et possédait à 18 degrés une densité de 0,803. Il se confondait par ses propriétés avec l'hydrate de l'alcool isopropylique. Son iodure s'est montré identique avec l'iodure d'isopropyle.

La di-isopropylamine $\left.\begin{matrix} C^3H^7 \\ C^3H^7 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az est un liquide incolore, transparent, bouillant de 83°,5 à 84 degrés sous la pression de $0^m,743$. Sa densité à 22 degrés est égale à 0,722. Elle est peu soluble dans l'eau; elle est douée d'une saveur lixivielle et d'une odeur ammoniacale. Son chlorhydrate se présente sous forme de petites aiguilles très-déliquescentes. Son chloroplatinate cristallise en grandes tables orangées, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'alcool éthéré.

Synthèse d'alcools par l'éther chloré; par M. Lieben (1).

L'auteur revient sur les faits qu'il a fait connaître antérieurement (2) : préparation de l'éther bichloré et action du zinc-éthyle et du zinc-méthyle sur ce dérivé.

L'action du zinc-éthyle sur l'éther bichloré $\left.\begin{matrix} C^2H^3Cl^2 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}$ O donne naissance, comme on sait, à l'*éther éthylchloré*, $\left.\begin{matrix} C^2H^3.Cl.C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}$ O. (Lieben et Bauer.) Par l'action d'une solution alcoolique de potasse ou de l'éthylate de sodium, ce dernier éther donne naissance à l'*éther éthyloxéthylé*, $\left.\begin{matrix} C^2H^3.C^2H^5O.C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}$ O, liquide incolore, bouillant à 147 degrés environ, doué d'une odeur agréable, plus léger que l'eau.

Lorsqu'on introduit, peu à peu, de l'éthylate de sodium (1 molécule), dans de l'éther bichloré (1 molécule), on ob-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 180 (nouv. sér., t. LXX); mai 1868. — *Zeitschrift für Chemie*, nouvelle série, t. V, p. 38.

(2) Voyez *Bulletin de la Société Chimique*, nouvelle série, t. VIII, p. 428.

serve une réaction violente qui donne naissance à l'*éther oxéthylchloré*, $\left.\begin{matrix} C^2H^3.Cl.C^2H^5O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$, liquide incolore, doué d'une odeur très-agréable, bouillant de 157 à 158 degrés, plus dense que l'eau et inattaquable par la potasse bouillante.

Éther dioxéthylé. — Sous l'influence d'un excès d'éthylate de sodium ou de potasse alcoolique, l'éther bichloré se convertit en un liquide incolore, doué d'une odeur agréable, qui est l'*éther dioxéthylé*, $\left.\begin{matrix} C^2H^3(C^2H^5O)^2 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O = C^2H^3 \left\{\begin{matrix} C^2H^5O. \\ C^2H^5O. \\ C^2H^5O. \end{matrix}\right.$ Ce corps bout à 168 degrés; sa densité, à 21 degrés, est égale à 0,8924.

Éther oxyméthylchloré, $\left.\begin{matrix} C^2H^3.Cl.CH^3O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$. — Cet éther se forme par l'action du méthylate de sodium sur l'éther bichloré $C^4H^8Cl^2O$ et se prépare comme l'éther oxéthylchloré déjà décrit. On purifie le produit par une ébullition de quelques heures, avec de la potasse aqueuse concentrée, puis on le soumet à des distillations fractionnées qui fournissent le nouvel éther. C'est un liquide bouillant à 137 degrés et d'une densité égale à 1,056 à 13°,5. On recueille en même temps des produits secondaires, plus riches en carbone et bouillant l'un à 70 degrés, l'autre au delà de 137 degrés.

Action de l'acide iodhydrique sur l'éther dioxéthylé. — 10 grammes de cet éther, chauffés avec 60 grammes d'acide iodhydrique de 1,7 de densité, pendant trois heures au bain-marie, puis pendant six heures à 130 degrés, ont fourni principalement de l'iodure d'éthyle, en même temps que de l'iode et des matières charbonneuses iodées. L'auteur regarde comme probable qu'il se forme en même temps de l'alcool, et il représente cette réaction par l'équation

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3(C^2H^5O)^2 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + 2HI = 2C^2H^5I + C^2H^6O + 2H^2O + 2C.$$

Action de PCl^5 *sur l'éther bichloré.* — A 140 degrés, dans des tubes fermés, il y a dédoublement du pentachlorure, formation de trichlorure de phosphore et de chlore qui agit sur l'éther bichloré par substitution.

Action de PBr^3 *sur l'éther bichloré.* — En chauffant pendant plusieurs heures à 200 degrés 3 molécules d'éther bichloré et 3 molécules de tribromure de phosphore [1], il se forme du bromure d'éthyle, mélangé probablement d'un peu de chlorure, de l'acide bromhydrique, de l'acide chlorhydrique, de l'acide phosphoreux et du charbon,

$$3\left.\begin{matrix} C^2H^3Cl^2 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + 2\,PBr^3 = 3\,C^2H^5Br + 3\,HBr + 6\,HCl + 6\,C + P^2O^3.$$

Action de PCl^5 *sur l'éther éthylchloré,* $C^6H^{13}ClO$. — Il se forme du trichlorure de phosphore et du chlore qui agit par substitution sur l'éther éthylchloré. La portion du produit bouillant à 236 degrés correspond à un mélange de 1 partie de $C^6H^{10}Cl^4O$ et de 6 parties de $C^6H^{11}Cl^3O$.

Action de PCl^3 *sur l'éther éthylchloré.* — A 180 degrés, il se forme, indépendamment d'un faible résidu charbonneux, de l'anhydride phosphoreux, du bromure d'éthyle, avec un peu de chlorure et un produit distillant de 150 à 160 degrés, mais dont le point d'ébullition n'est pas constant et dont la composition correspond à un mélange de 20 parties de $C^4H^8Br^2$ et de 11 parties de C^4H^8BrCl.

L'auteur conclut de cette action que l'éther éthylique éthylchloré renferme

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3.Cl.C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O \quad \text{et non} \quad \left.\begin{matrix} C^2H^4.C^2H^5 \\ C^2H^4.Cl \end{matrix}\right\} O;$$

car on devait s'attendre avec cette dernière formule à la production des composés

$$C^2H^4ClBr \quad \text{et} \quad C^4H^9Br,$$

mais aucun de ceux-ci ne prend naissance.

---

[1] L'auteur prépare ce tribromure de phosphore en faisant arriver sur du phosphore blanc des vapeurs de brome entraînées par un courant d'acide carbonique. L'appareil consiste en deux ballons renfermant l'un du brome, l'autre du phosphore, dans la proportion de Br^3 à P, communiquant entre eux et traversés par un courant d'acide carbonique sec. Ce gaz entraîne la vapeur de brome qui arrive sur le phosphore; celui-ci se liquéfie et se dissout dans le tribromure; on peut alors faire arriver le brome plus vite en chauffant un peu le ballon qui le contient, mais il faut en même temps refroidir le ballon renfermant le phosphore.

Avec la première formule, au contraire, la réaction s'explique par l'équation

$$3\left(\begin{matrix} C^2H^3.Cl.C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\}\, O\right) + 2\,PBr^3$$
$$= 3\,C^2H^3.C^2H^5.ClBr + 3\,C^2H^5Br + P^2O^3,$$

si l'on admet que le bromochlorure

$$C^2H^3.C^2H^5.ClBr = C^4H^8ClBr$$

échange du chlore contre du brome avec du bromure d'éthyle, ou que ce remplacement soit effectué par un excès de tribromure de phosphore.

La formule $\begin{matrix} C^2H^4.C^2H^5 \\ C^2H^4.Cl \end{matrix}\Big\}\, O$

pourrait donner lieu à une autre interprétation de la réaction, interprétation qui ne paraît pas justifiée à l'auteur. On pourrait admettre que l'éthyle qui se transforme en bromure est celui qui a été introduit dans l'éther bichloré, par l'action du zinc-éthyle; si l'on désigne cet éthyle par Et, on aurait alors l'équation

$$3\left(\begin{matrix} C^2H^4.Et \\ C^2H^4.Cl \end{matrix}\Big\}\, O\right) + 2\,PBr^3 = P^2O^3 + 3\,EtBr + 3\left\{\begin{matrix} C^2H^4Br \\ C^2H^4Cl. \end{matrix}\right.$$

Action de PCl^3 *sur l'éther éthylique méthylchloré.* — Si cette dernière interprétation était fondée, on devrait obtenir du bromure de méthyle et le chlorobromure $\left\{\begin{matrix} C^2H^4Br \\ C^2H^4Cl \end{matrix}\right.$, en faisant réagir le protochlorure de phosphore sur l'éther méthylchloré

$$\begin{matrix} C^2H^3.CH^3.Cl \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\}\, O.$$

Il n'en est pas ainsi, car l'auteur, ayant chauffé à 180 degrés pendant seize heures 13 grammes d'éther méthylchloré avec 22 grammes de tribromure de phosphore, a obtenu de nouveau du bromure d'éthyle renfermant un peu de chlorure d'éthyle, et un liquide distillant entre 130 et 140 degrés et représentant un mélange de

$$C^3H^6Br^2 \quad \text{et de} \quad C^3H^6ClBr,$$

mais il ne s'est formé ni bromure de méthyle, ni chlorobromure de diéthylène; la réaction ne peut donc avoir lieu que suivant l'équation

$$3\left(\begin{matrix} C^2H^3.CH^3.Cl \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\} O\right) + 2PBr^3$$
$$= 3C^2H^3.CH^3.ClBr + 3C^2H^5Br + P^2O^3..$$

Action de l'eau sur l'éther bichloré. — Si l'on agite l'éther bichloré avec un excés d'eau, à la température ordinaire, la plus grande partie se dissout avec élévation de température et production d'acide chlorhydrique. Si l'on sépare la solution aqueuse de l'huile insoluble, qu'on neutralise par du marbre et qu'on distille, on obtient une liqueur aqueuse d'où les solutions concentrées de divers sels séparent une couche plus légère renfermant de l'alcool et une substance chlorée, peu volatile, d'une odeur forte et pénétrante, qui détruit déjà à froid le nitrate d'argent ammoniacal, qui se résinifie comme l'aldéhyde par l'action de la potasse et qui est peu soluble dans l'eau. Comme c'est l'alcool qui est le principal produit de cette réaction et qu'il est difficile d'admettre que l'eau fasse éprouver à l'éther bichloré une décomposition profonde de la molécule et une transposition des atomes, l'auteur en tire la conséquence qu'un groupe éthylique existe tout formé dans l'éther bichloré qui doit se représenter par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3Cl^2 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O, \text{ et non par la formule } \left.\begin{matrix} C^2H^4Cl \\ C^2H^4Cl \end{matrix}\right\} O.$$

Synthèse d'alcools au moyen de l'éther chloré (2e Mémoire : *Éthylalcool éthylé*); **par M. A. Lieben** (1).

Dans ce Mémoire l'auteur expose la suite des recherches exactes qu'il a entreprises sur la synthèse et la constitution des alcools et dont les premiers résultats ont été consignés dans de précédents Mémoires.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, p. 87 (nouvelle série, t. LXXIV); novembre 1868.

Action de l'acide iodhydrique sur l'éther éthylchloré. — On pouvait prévoir que, par l'action de l'acide iodhydrique, du tribromure de phosphore et d'autres réactifs, les deux chaînes d'atomes que renferme l'éther éthylchloré $\left.\begin{matrix} C^2H^3.Cl.C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$ se sépareraient l'une de l'autre, et qu'on formerait ainsi des composés éthyliques et des composés butyliques. Pour obtenir ces derniers une seule difficulté était à vaincre : l'élimination du chlore. On a cherché à le remplacer par de l'hydrogène. On a tenté d'obtenir ce résultat par l'action réductrice de l'acide iodhydrique en présence de l'iodure de potassium. On avait pensé que, le chlore s'unissant au potassium, il se formerait un éther éthyliodé, lequel réagissant sur l'acide iodhydrique donnerait de l'iode et de l'éther éthylé. Ce dernier, sous l'influence d'un excès d'acide iodhydrique, se serait dédoublé en iodure de butyle et en iodure d'éthyle. Les équations suivantes retracent ces réactions :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3.Cl.C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + KI = \left.\begin{matrix} C^2H^3.I.C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + KCl,$$

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3.I.C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + HI = \left.\begin{matrix} C^2H^3.H.C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + I^2,$$

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4.C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + 2HI = C^2H^4.C^2H^5.I \quad + C^2H^5I.$$

L'expérience a fait voir que l'iodure de potassium n'exerce aucune action dans cette circonstance : l'acide iodhydrique seul suffit pour effectuer les transformations indiquées. Il convient d'employer 8 parties d'acide iodhydrique saturé à 0 degré pour 1 partie d'éther éthylchloré. On introduit le mélange dans des tubes que l'on peut remplir aux trois quarts, car il ne se dégage aucun produit gazeux. On les chauffe, pendant vingt-quatre à trente heures, à 140 degrés. La réaction terminée, on distille le contenu des tubes. Il passe d'abord un liquide non miscible à l'eau, coloré; il distille ensuite un liquide aqueux. Lorsqu'on ajoute de l'eau au résidu, il passe de l'acide iodhydrique étendu, il se sublime de l'iode, et il reste une petite quantité d'une matière noire.

Le liquide aqueux qui passe à la distillation renferme, indé-

pendamment de l'excès d'acide iodhydrique, de l'acide chlorhydrique. La première portion du liquide distillé ayant été neutralisée par le carbonate de potasse a fourni à la distillation un liquide qui s'est séparé en deux couches; la couche supérieure a augmenté par l'addition de carbonate de potasse sec. Il résulte des expériences de l'auteur que ce liquide, peu soluble dans l'eau et qui a passé à la distillation entre 68 et 100 degrés, paraît être un mélange d'alcool butylique, d'aldéhyde butylique et peut-être d'alcool éthylique. Le liquide aqueux et chargé d'iode qui le renfermait en dissolution possédait la propriété de donner de l'iodoforme avec la potasse.

Le produit principal de l'action de l'acide iodhydrique sur l'éther éthylchloré est le corps oléagineux dense qui passe en premier lieu lorsqu'on distille le produit brut de la réaction. On le lave d'abord à l'acide iodhydrique, puis à l'eau, puis à l'eau alcaline; enfin, après un nouveau lavage à l'eau, on le dessèche sur le chlorure de calcium. En employant les proportions d'acide iodhydrique concentré indiquées plus haut, on obtient pour 1 partie d'éther éthylchloré 2 parties de cette huile dense.

Lorsqu'on soumet cette dernière à la distillation fractionnée, on parvient à la séparer en deux produits; l'un passe de 70 à 73 degrés et possède toutes les propriétés et la composition de l'iodure d'éthyle; l'autre distille entre 114 et 122 degrés et constitue l'iodure de butyle. A l'état de pureté, ce dernier est un liquide analogue à l'iodure d'éthyle. Il bout entre 119 et 120 degrés sous la pression de 758°,3. Pour sa densité on a trouvé les nombres suivants :

Températures...	0°	10°	20°	30°
Densité	1,6263	1,6111	1,5952	1,5787

L'iodure de butyle bout, d'après M. Wurtz, à 121 degrés et possède à 19 degrés une densité de 1,6104.

L'iodhydrate de butylène de M. de Luynes bout à 118 degrés et possède à 0 degré la densité 1,632; à 20 degrés la densité 1,600; à 30 degrés la densité 1,584.

D'après ses propriétés physiques, l'iodure précédemment décrit pourrait être identique soit avec l'iodure de butyle provenant de

l'alcool butylique, soit avec l'iodhydrate de butylène. L'étude de ses propriétés chimiques a montré qu'il est identique avec le dernier de ces corps.

Quant à l'iodure d'éthyle, qui résulte de la même réaction, l'analyse a montré qu'il renfermait à l'état de mélange un corps chloré qui est du chlorure de butyle, et que l'auteur est parvenu à isoler, en traitant le mélange par le sublimé corrosif. En effet, ce corps convertit les iodures organiques en chlorures (Oppenheim); et comme le chlorure d'éthyle est très-volatil, il est facile de le séparer du chlorure de butyle. Ce dernier est un produit constant de la réaction de l'acide iodhydrique sur l'éther éthylchloré, mais il se forme en quantité d'autant moindre que la réaction était plus complète. L'auteur a constaté de fait qu'il constitue un terme intermédiaire, mais nécessaire de cette réaction. Celle-ci s'accomplit suivant les phases indiquées par les équations suivantes :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^3.Cl.Et \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O}_{\text{Éther éthylchloré.}} + 2HI = C^2H^3.Cl.Et.J + \underbrace{C^2H^5I}_{\text{Iodure d'éthyle.}} + H^2O,$$

$$C^2H^3.Cl.Et.J + HI = \underbrace{C^2H^3.Cl.Et.H}_{\text{Chlorure de butyle.}} + J^2,$$

$$\underbrace{C^2H^4.Cl.Et}_{\text{Chlorure de butyle.}} + HI = \underbrace{C^2H^4.J.Et}_{\text{Iodure de butyle.}} + HCl.$$

On voit que, sous l'influence d'un excès d'acide iodhydrique, le chlorure de butyle se convertit en acide chlorhydrique et en iodure de butyle. Cette transformation a été constatée par une expérience directe.

Préparation de l'alcool butylique avec l'iodure de butyle. — L'iodure de butyle a été converti d'abord en acétate à l'aide de l'acétate d'argent, en présence d'une certaine quantité d'acide acétique cristallisable. La réaction s'effectue à la température ordinaire et donne lieu à la formation d'une certaine quantité

de butylène, beaucoup plus volatil que l'acétate de butyle formé en même temps. Si l'on a soin de plonger dans un mélange réfrigérant le vase dans lequel s'opère cette réaction, le butylène reste mélangé avec l'acétate de butyle, les deux corps se formant à peu près en proportions équivalentes. La réaction terminée, on chauffe légèrement : le butylène se dégage et est condensé dans un vase fortement refroidi. On chauffe ensuite au bain d'huile pour chasser l'acétate de butyle. Celui-ci est mélangé avec de l'acide acétique. On neutralise le tout par la potasse et l'on sépare l'acétate de butyle sous forme d'un liquide éthéré doué d'une odeur de fruits agréable.

Butylène. — En employant les précautions convenables, M. Lieben a trouvé que le point d'ébullition du butylène formé dans la réaction précédente est situé à + 1 degré sous la pression de $741^{mm},4$ (réduite à 0 degré). On sait que le butylène obtenu par la compression du gaz de l'éclairage bout, d'après Faraday, au-dessous de 0 degré. Le butylène provenant de l'érythrite bout, d'après M. de Luynes, à + 3 degrés. M. Wurtz a trouvé que le point du méthyle-allyle variait de — 4 à + 8 degrés, et dans une autre expérience de — 6 à + 6. M. Chapman indique pour le butylène préparé par l'action du zinc-éthyle sur l'éthylène bromé le point d'ébullition + 12 ou + 14 degrés [1]. Enfin M. Boutlerow a obtenu avec le triméthylcarbinol un butylène bouillant de — 7 à — 8 degrés.

L'auteur admet que le butylène qu'il a obtenu est identique avec celui de M. de Luynes. La différence entre les points d'ébullition est, en effet, insignifiante. Quant à sa constitution atomique, il la laisse indécise.

Acétate de butyle. — C'est un liquide incolore doué d'une odeur de fruits très-agréable, d'une densité de 0,892 à 0 degré. Il bout à 111 degrés sous la pression de $743^{mm},2$ (réduite à 0 degré).

---

[1] Ces indications de M. Chapman, sur le point d'ébullition de ce butylène, qui est l'éthyle-vinyle, ne me paraissent pas exactes, non plus que celles relatives au point d'ebullition du bromure du même carbure d'hydrogène, et à la réaction qui lui donne naissance. L'éthyle-vinyle bout à — 5 degrés, et son bromure à 166 degrés. A. W.

M. de Luynes indique le point d'ébullition 111 à 113 degrés. M. Wurtz a trouvé pour l'acétate de butyle 114 degrés.

Alcool butylique. — On le prépare facilement et sans perte en saponifiant l'acétate de butyle avec de la potasse très-concentrée. On chauffe pendant trente heures à 115 degrés. L'alcool butylique, déshydraté par le carbonate de potasse et distillé, est purifié par la distillation fractionnée sur quelques fragments de sodium. On en sépare ainsi une petite quantité d'un liquide plus volatil, probablement de l'alcool ordinaire, et les dernières traces d'eau. Pur, il bout à 99 degrés sous la pression de $738^{mm},3$ (réduite à zéro). Sa densité a été trouvée de 0,827 à 0 degré, de 0,81 à 22 degrés. C'est un liquide incolore doué d'une odeur spiritueuse agréable, quelque peu soluble dans l'eau. Il se confond par ses proportions avec l'hydrate de butylène de M. de Luynes (densité à 0 degré = 0,85; point d'ébullition 96 à 98 degrés).

Oxydé par l'acide chromique, il forme de l'acide acétique, peut-être mélangé avec une trace d'acide propionique (proportions employées : 1 partie d'alcool butylique; 2,5 de bichromate de potasse en solution à 7 ou 8 pour 100; 3,75 d'acide sulfurique). Avec une quantité moindre de bichromate il se forme une acétone $C^4H^8O = CO\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right.$ bouillant à 80 degrés (proportions employées : 1 partie d'alcool butylique; 1,3 de bichromate de potasse; 2 parties d'acide sulfurique).

Constitution de l'alcool éthylé. — La théorie permet de prévoir quatre alcools butyliques isomériques. Les formules suivantes en expriment la constitution :

I.	II.	III.	IV.
$C\left\{\begin{matrix}CH^2.CH^2.CH^3\\H\\H\\OH\end{matrix}\right.$	$C\left\{\begin{matrix}CH(CH^3)^2\\H\\H\\OH\end{matrix}\right.$	$C\left\{\begin{matrix}CH^2.CH^3\\CH^3\\H\\OH\end{matrix}\right.$	$C\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\\OH\end{matrix}\right.$
Propylcarbinol.	Pseudopropyl-carbinol.	Éthylméthyl-carbinol.	Triméthyl-carbinol.

Le premier donne par l'oxydation de l'acide butyrique, le second

de l'acide isobutyrique, le troisième une acétone

$$C \begin{cases} CH^2.CH^3 \\ CH^3. \\ O \end{cases}$$

et en même temps des acides renfermant moins de 4 atomes de carbone, enfin le quatrième ne donne par l'oxydation ni aldéhyde, ni acétone, mais simplement des acides renfermant moins de 4 C.

La nature des produits d'oxydation de l'alcool éthyl-éthylique montre qu'il possède la constitution exprimée par la formule III, conclusion corroborée par ce fait que le mode de formation de cet alcool, qui renferme évidemment un groupe éthylique, exclut par cela même les formules II et IV. Quant à la première formule, elle exprime la constitution de l'alcool butylique normal et primaire. Or ce dernier corps doit posséder un point d'ébullition plus élevé que l'alcool butylique dont il s'agit, et doit donner par l'oxydation de l'acide butyrique.

Constitution des hydrates d'hydrogènes carbonés. — On sait que ces corps ont été découverts et désignés sous ce nom par M. Wurtz, qui avait admis que l'hydrate d'amylène, un des termes de cette série, se distinguait de l'alcool amylique son isomère par cette circonstance, que formé par synthèse, à l'aide de l'amylène, il portait en quelque sorte la marque de cette origine, le carbure d'hydrogène conservant dans la molécule une certaine individualité. Cette circonstance expliquerait, d'après M. Wurtz, la singulière tendance de ce pseudo-alcool et de ses dérivés de régénérer facilement l'amylène dont il dérive.

M. Kolbe, au contraire, admet que les hydrates d'hydrogènes carbonés appartiennent à la classe des alcools secondaires. M. Lieben se range de cet avis et pense que l'unique raison de cette isomérie réside dans la structure différente des molécules. Il fait remarquer que l'hypothèse de M. Wurtz tendrait à faire envisager les iodhydrates d'amylène et de butylène et leurs dérivés comme des combinaisons moléculaires, conclusion qui ne lui paraît pas admissible. Et d'ailleurs, dit-il, pourquoi l'éthylène, en s'unissant à l'acide iodhydrique, ne donne-t-il pas un iodhydrate différent de l'iodure d'éthyle? Enfin, en ce qui concerne

le principal argument de M. Wurtz, la grande instabilité de ces combinaisons, il fait remarquer que ce n'est point un caractère tranché appartenant uniquement aux hydrates d'hydrogènes carbonés. D'autres alcools et éthers le partagent jusqu'à un certain point. Le chlorure d'amyle, préparé avec l'alcool de fermentation, donne une petite quantité d'amylène lorsqu'on le soumet à des doubles décompositions. L'alcool butylique tertiaire de M. Boutlerow est très-peu stable. Il n'est donc pas possible d'établir une ligne de démarcation, en ce qui concerne la stabilité, entre les soi-disant hydrates d'hydrogènes carbonés et d'autres alcools. Ces hydrates d'hydrogènes carbonés peuvent être plus ou moins stables; ils peuvent posséder une structure atomique différente, et il n'est point nécessaire que ce soient toujours des alcools secondaires.

Constitution de l'éther éthylchloré. — L'auteur avait donné, dans son premier Mémoire, quatre formules pour l'éther éthylchloré. Ces formules sont les suivantes :

I.	II.	III.	IV.
$\left.\begin{matrix} CHEtCl \\ CH^2 \\ CH^2 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} CH^2Cl \\ CHEt \\ CH^2 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} CH^2Et \\ CHCl \\ CH^2 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} CH^3 \\ CEtCl \\ CH^2 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} O$

En discutant avec soin la réaction de l'acide iodhydrique sur l'éther éthylchloré, l'auteur démontre que les formules II et III sont éliminées et que la constitution de cet éther peut être exprimée par la formule IV, ou peut-être par la formule I.

Réaction du sodium sur l'éther valérianique; par M. A. Wanklyn (1).

On sait que MM. Frankland et Duppa ont publié des recherches concernant l'action du sodium sur l'éther acétique. Ils admettent que cet éther subit, dans ces conditions, une transforma-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, p. 21 (nouvelle série, t. LXXIV); avril 1869.

tion polymérique et succombe ensuite à l'action du sodium, en ce sens qu'il se dégage de l'hydrogène et de l'alcool, et qu'en même temps une autre partie de l'éther acétique, sans subir une transformation polymérique, échange un ou plusieurs atomes d'hydrogène contre une quantité équivalente de sodium.

D'après l'auteur, les choses ne se passent pas ainsi. L'action du sodium sur les éthers est plus simple d'après lui, et se représente, dans sa première phase, par l'une ou l'autre des équations suivantes :

$$2\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + Na^2 = 2\left.\begin{matrix}Na\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^5H^9O\end{matrix}\right\},$$

$$\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + Na^2 = \left.\begin{matrix}Na\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\Na\end{matrix}\right\},$$

$$3\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + Na^6 = 3\left.\begin{matrix}Na\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^3\\Na\end{matrix}\right\}.$$

Dans toutes ces réactions il se forme de l'éthylate de sodium, et un radical oxygéné est mis en liberté; ce dernier tantôt demeure isolé, tantôt se combine avec une quantité plus ou moins grande de sodium.

Voici les expériences.

De l'éther valérique ($30^{gr},4$), reconnu pur par le titrage à l'aide d'un alcali, a été mélangé avec de l'éther pur (70 centimètres cubes). Du sodium ($5^{gr},8$) ayant été projeté dans ce mélange s'y est dissous complétement, sans dégagement de gaz. On a ajouté de l'eau au produit, sans observer un dégagement de gaz : il s'est formé deux couches, une oléagineuse renfermant beaucoup d'éther, et une aqueuse fortement alcaline. On a séparé de cette dernière $4^{gr},5$ d'alcool.

La couche oléagineuse pesait, l'éther parti, 19 grammes. Exposée dans le vide, elle a perdu $0^{gr},9$. Soumise à la distillation fractionnée, elle a commencé à bouillir à 150 degrés. A 200 degrés tout avait passé. Toutefois, par des distillations répétées, on est parvenu à en séparer deux liquides : l'un bouillant de 130 à 140 degrés, et l'autre vers 215 degrés. Le premier était de l'éther valérique. L'autre a donné à l'analyse des nombres qui répondent à

la formule

$$C^5H^{10}O.$$

C'était donc un polymère de l'aldéhyde valérique. La potasse alcoolique ne l'a pas altérée. On s'est assuré que ce produit constituait la moitié du liquide oléagineux dont il a été question.

L'auteur exprime par l'équation suivante la réaction qui s'accomplit entre le sodium et l'éther valérique

$$Na^2 + \left.\begin{matrix} C^5H^9O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O = \underbrace{\left.\begin{matrix} Na \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^5H^9O \\ Na \end{matrix}\right\}}_{\text{Produit solide.}} + \left.\begin{matrix} C^5H^9O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O.$$

Par l'addition de l'eau il se forme de la soude caustique, de l'alcool, de l'éther valérique et un polyvaléral

$$n\,C^5H^{10}O.$$

L'auteur reviendra plus tard sur ce corps qui est un liquide légèrement jaunâtre, bouillant à environ 115 degrés et qui semble donner de l'acide valérique par l'oxydation limitée. Sa densité est d'environ 0,90, à la température ordinaire.

Sur une combinaison de phénol et d'acide carbonique;
par M. L. Barth (1).

Lorsqu'on introduit un corps poreux imprégné de phénol, dans une bouteille de Natterer, que l'on remplit ensuite à moitié, à l'aide d'une pompe à compression, d'acide carbonique liquide, et qu'on abandonne l'appareil pendant plusieurs jours, on trouve le phénol converti en une substance cristallisée, ayant l'apparence d'agglomérats cubiques de sel marin. Ce corps est une combinaison peu stable d'acide carbonique et de phénol. Il ne se maintient qu'à une basse température. A l'air il se décompose lentement. A 27 degrés il fond en se décomposant. L'acide carbonique, en se dégageant, fait quelquefois éclater les cristaux.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 49 (nouvelle série, t. LXXII); octobre 1868.

L'auteur admet, avec raison, que l'acide carbonique liquide joue, dans ces cristaux, le rôle de l'eau de cristallisation. Ils en renferment généralement de 5 à 5,5 pour 100.

Sur les produits d'oxydation du mésitylène; par MM. R. Fittig et E. de Furtenbach (1).

Dans un travail antérieur M. Fittig a montré que l'acide mésitylénique (2), le premier produit d'oxydation du mésitylène, se convertit en un acide tribasique, l'acide trimésique, par une oxydation plus avancée.

Dans le but d'entreprendre une étude complète de l'acide trimésique les auteurs en ont préparé de grandes quantités. Pour cela ils ont employé l'acide mésitylénique brut, tel qu'on l'obtient en faisant bouillir le mésitylène avec l'acide nitrique étendu, et faisant digérer pendant quelque temps l'acide, préalablement lavé, avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, pour enlever l'acide nitromésitylénique. Après le refroidissement, l'acide insoluble a été dissous dans le carbonate de soude et précipité de nouveau de la solution par l'acide chlorhydrique. L'acide mésitylénique ainsi obtenu était d'un blanc pur et se dissolvait dans les alcalis, en formant une solution incolore. Il s'oxyde plus difficilement par l'acide chromique que l'acide purifié par distillation avec les vapeurs d'eau. Néanmoins, il convient d'arrêter l'opération au bout de trois heures d'ébullition avec l'acide chromique. Après avoir étendu d'eau on laisse reposer : l'acide trimésique se sépare et est recueilli sur un filtre. On en obtient une plus grande quantité en épuisant la liqueur avec de l'éther.

Comme il est mélangé avec un autre acide, on dissout le produit brut dans l'ammoniaque, on précipite la liqueur par le chlorure de baryum. Le trimésate de baryte, qui se précipite, est décomposé par l'acide chlorhydrique.

La liqueur barytique séparée du précipité de trimésate, traitée

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 292 (nouvelle série, t. LXXI); septembre 1868.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. X, p. 496.

par l'acide chlorhydrique, laisse déposer une quantité notable d'un acide peu soluble ressemblant à l'acide mésitylénique, mais s'en distinguant par ce caractère qu'il est incapable de passer à la distillation avec les vapeurs d'eau, propriété qui permet de le séparer de l'acide volatil.

Ce nouvel acide est un produit d'oxydation du mésitylène intermédiaire entre l'acide mésitylénique et l'acide trimésique :

C^9H^{12},	$C^9H^{10}O^2$,	$C^9H^8O^4$,	$C^9H^6O^6$.
Mésitylène.	Acide mésitylénique.	Nouvel acide.	Acide trimésique.

Dans une Notice préalable, il avait été désigné sous le nom d'*acide mésidique :* de fait, il est identique avec un acide que M. Finckh a obtenu en faisant bouillir l'acide pyruvique avec la baryte, et qu'il a décrit sous le nom d'*acide uvitique*. Les auteurs conservent ce nom.

Ils se sont assurés que cet acide prend naissance lorsqu'on oxyde le mésitylène par l'acide nitrique étendu, selon le procédé qui a été décrit antérieurement. Il se forme en même temps de l'acide mésitylénique que l'on sépare par distillation avec de l'eau. L'ébullition ayant été prolongée pendant un jour et demi à deux jours, on laisse refroidir : l'acide uvitique se dépose alors; on le purifie par une ou deux cristallisations dans l'alcool.

L'acide uvitique pur se dépose de l'eau bouillante en aiguilles fines incolores qui se groupent en aigrettes. L'alcool le laisse déposer en croûtes cristallines incolores. Lorsqu'on ajoute de l'eau à la solution alcoolique, l'acide se sépare sous forme d'une poudre blanche cristalline.

Il est presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais moins que l'acide mésitylénique.

Il fond entre 287 et 288 degrés (corrigé) et se prend de nouveau à 286 degrés en une masse cristalline. A une température élevée il se sublime sans noircir. Sa composition répond à la formule

$$C^9H^8O^4.$$

Son sel de baryum, $\overset{\prime\prime}{Ba}C^9H^6O^4 + H^2O$, très-soluble dans l'eau, cristallise en masses blanches mamelonnées.

L'uvitate de calcium, $\overset{\prime\prime}{Ca}C^9H^6O^4 + H^2O$, se dépose en petits cristaux d'un blanc d'argent, par le refroidissement de sa solution aqueuse bouillante. Le sel de potassium $K^2C^9H^6O^4$ se dépose du sein de l'alcool en petits cristaux brillants. Le sel d'argent, $Ag^2C^9H^6O^4$, constitue un précipité blanc floconneux, volumineux. Le sel de cuivre, $\overset{\prime\prime}{Cu}C^9H^6O^4$, est un précipité bleu clair. Les uvitates plombique, ferrique, zincique sont insolubles. L'uvitate d'éthyle, $(C^2H^5)^2C^9H^6O^4$, a été obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur la solution alcoolique de l'acide. Il se sépare de l'alcool sous forme d'une huile épaisse, presque incolore, qui se prend au bout de quelque temps en une masse cristalline. Ce sont des cristaux incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 35 degrés.

Oxydé par l'acide chromique, l'acide uvitique se convertit en acide trimésique. L'acide uvitique dérivé de l'acide pyruvique se comporte de la même manière (Baeyer).

Au reste, l'identité des deux acides se présente comme une conséquence naturelle de l'analogie de constitution des substances qui les engendrent.

Le mésitylène et ses produits d'oxydation sont des dérivés de l'acétone; d'un autre côté, l'acide pyruvique apparaît, d'après M. Wichelhaus, comme de l'acétone dont un groupe méthylique s'est converti, par oxydation, en carboxyle:

$$\underbrace{\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array}}_{\text{Acétone.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CO^2H \end{array}}_{\text{Acide pyruvique.}}$$

On comprend donc que les acides uvitique et trimésique puissent dériver de l'acide pyruvique, comme d'un autre côté ils dérivent par oxydation du mésitylène, qui résulte lui-même de la déshydratation de l'acétone. La formation de l'acide uvitique aux dépens de l'acide pyruvique n'est pas l'effet d'une réaction très-nette. Si cette réaction était analogue à celle qui produit le mésitylène, ce n'est pas l'acide uvitique, c'est l'acide trimésique

qui aurait dû se former par la déshydratation de l'acide pyruvique :

$$\underbrace{3\left[\begin{array}{l}CH^3\\CO\\CH^3\end{array}\right.}_{\text{Acétone.}} = \underbrace{C^6H^3\left\{\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{array}\right.}_{\text{Mésitylène.}} + 3\,H^2O.$$

$$\underbrace{3\left[\begin{array}{l}CH^3\\CO\\CO^2H\end{array}\right.}_{\text{Acide pyruvique.}} = \underbrace{C^6H^3\left\{\begin{array}{l}CO^2H\\CO^2H\\CO^2H\end{array}\right.}_{\text{Acide trimésique.}} + 3\,H^2O.$$

En terminant leur Mémoire, les auteurs décrivent quelques sels de l'acide trimésique :

Trimésate de sodium neutre, $Na^3,C^9H^3O^6$, masse cristalline confuse, très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Trimésate monosodique, $Na,C^9H^5O^6$, sel caractéristique qui cristallise en magnifiques lamelles brillantes, peu solubles dans l'eau froide.

Trimésate monopotassique, $K,C^9H^5O^6$, cristallise en aiguilles brillantes groupées en aigrettes, peu solubles dans l'eau froide.

Trimésate acide de baryum, $\overset{\prime\prime}{Ba}\,(2C^9H^5O^6) + 4\,H^2O$, longues aiguilles capillaires qui se déposent lorsqu'on ajoute une solution chaude et étendue d'acide trimésique à une solution de chlorure de baryum.

Trimésate neutre de calcium, $\overset{\prime\prime}{Ca}^3\,(C^9H^3O^6)^2 + H^2O$, cristaux mamelonnés assez solubles.

Trimésate de zinc, $\overset{\prime\prime}{Zn}^3\,(C^9H^3O^6)^2 + 2\,H^2O$, magnifiques prismes brillants transparents qui se déposent au bout de quelque temps, lorsqu'on ajoute une solution de sulfate de zinc à une solution chaude de trimésate de sodium.

Trimésate de cuivre, $\overset{\prime\prime}{Cu}^3\,(C^9H^3O^6)^2$, précipité bleu clair volumineux.

Trimésate de plomb, précipité blanc volumineux.

Trimésate d'éthyle $(C^2H^5)^3\,C^9H^3O^6$, obtenu par l'action du gaz chlorhydrique sur une solution d'acide trimésique dans l'alcool

absolu; longs prismes, soyeux, fusibles à 129 degrés, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

Décomposition de l'acide trimésique par la chaleur. — Un mélange intime de 1 partie d'acide trimésique et de 5 parties de chaux vive ayant été soumis à la distillation, il a passé à une température élevée un liquide faiblement coloré en jaune, distillant entièrement entre 80 et 85 degrés, et qui s'est trouvé être de la benzine pure. Ce corps prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$C^9H^6O^6 = 3CO^2 + C^6H^6.$$

Ce dédoublement met dans tout son jour la constitution du mésitylène. Ce dernier étant de la benzine dont 3 atomes d'hydrogène ont été remplacés par trois groupes méthyliques, l'acide trimésique dérive de la benzine par la substitution de 3 groupes carboxyle à 3 atomes d'hydrogène. Les formules suivantes expriment donc la constitution du mésitylène et de ses produits d'oxydation:

Mésitylène.	Acide mésitylénique.	Acide uvitique.	Acide trimésique.
$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$	$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CO.OH\end{matrix}\right.$	$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$	$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$

Sur les nitroprussiates; par M. W. Weith (1).

L'auteur cherche à démontrer dans ce Mémoire que la formule que Gerhardt avait attribuée aux nitroprussiates

$$\left.\begin{matrix}(CAz)^5AzOFe^2\\R^2\end{matrix}\right\}\ (2)$$

ne doit pas être admise. Il rejette de même la formule de

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 312 (nouvelle série, t. LXXI); septembre 1868.

(2) C = 12; H = 1; O = 16; Fe = 28.

M. Hadow

$$\left.\begin{matrix}(CAz)^{10}Az^2O^3\overset{''}{Fe}^2\\ R^4\end{matrix}\right\}\ (^1)$$

dans laquelle figure non pas le groupe AzO, mais bien le groupe Az^2O^3. Dans l'une et l'autre, les oxydes de l'azote sont supposés prendre la place d'une quantité équivalente de cyanogène.

Se fondant sur la facilité avec laquelle les nitroprussiates se dédoublent sous l'influence des alcalis bouillants, avec formation de nitrite, d'oxyde ferrique et d'un ferrocyanure alcalin, l'auteur pense que le groupe AzO dont il admet l'existence dans les nitroprussiates n'y est pas substitué à du cyanogène mais à du métal. Il admet en outre que ces sels renferment du fer dans l'état où il est contenu dans le bleu de Prusse (ferricum). D'après cela, il envisage le nitroprussiate de sodium comme un polymère quintuple du ferrocyanure de sodium dans lequel 5 atomes de sodium seraient remplacés par 5 (AzO), et 3 atomes de sodium par 1 atome de ferricum Fe'''. Le sel cristallisé renfermerait donc

$$\left.\begin{matrix}[(CAz)^6\overset{''}{Fe}]^5\\ (AzO)^5\overset{'''}{Fe}Na^{12}\end{matrix}\right\} + 10\,H^2O\ (^2).$$

L'auteur exprime par l'équation suivante la décomposition que le nitroprussiate de sodium éprouve lorsqu'on le fait bouillir avec la soude

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}[(CAz)^6\overset{''}{Fe}]^5\\ (AzO)^5\overset{'''}{Fe}Na^{12}\end{matrix}\right\}}_{\text{Nitroprussiate de sodium.}} + 13\,NaHO$$

$$= \underbrace{5\left.\begin{matrix}(CAz)^6Fe\\ Na^4\end{matrix}\right\}}_{\text{Ferrocyanure de sodium.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}5\,AzO\\ Na\end{matrix}\right\}O}_{\text{Azotite de sodium.}} + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Fe}\\ H^3\end{matrix}\right\}O^3 + 5\,H^2O.$$

Lorsqu'on ajoute au nitroprussiate du cyanure de potassium,

---

(1) $\overset{''}{Fe} = 56$.
(2) $\overset{'''}{Fe} = 56$.

l'ébullition avec la soude caustique ne donne pas lieu à un dépôt d'hydrate ferrique (Stædeler), pourvu que le cyanure de potassium ait été ajouté en quantité suffisante. Si la formule $(CAz)^5AzOFe^2Na^2$ de Gerhardt était exacte, l'addition d'une molécule de cyanure de potassium pour une molécule de nitroprussiate devrait suffire pour empêcher la précipitation de l'hydrate ferrique sous l'influence de la soude caustique. L'expérience a prouvé qu'il n'en est pas ainsi et qu'il faut augmenter la proportion de cyanure de manière à employer 13 molécules de ce dernier pour 2 molécules de nitroprussiate, résultat qui s'accorde avec la nouvelle formule de ce sel.

Cette formule a été vérifiée par l'analyse du nitroprussiate de cuivre

$$\left.\begin{array}{r}(CAz)^6\overset{\prime\prime}{Fe}\\(AzO)^5\overset{\prime\prime\prime}{Fe}\overset{\prime\prime}{Cu}{}^6\end{array}\right\}+H^2O.$$

On sait que la formule attribuée par Gerhardt au nitroprussiate de sodium était fondée sur la supposition que ce sel se forme par l'action du bioxyde d'azote sur l'acide ferricyanhydrique, avec élimination d'acide prussique

$$(CAz)^6\overset{\prime\prime\prime}{Fe}.H^3+AzO=(CAz)^5AzO\overset{\prime\prime}{Fe}.H^2+CAzH.$$

M. Hadow a démontré que cette supposition est inexacte ; le bioxyde d'azote pur n'agit pas sur l'acide ferricyanhydrique. Ce chimiste a trouvé que les nitroprussiates se forment par l'action de l'acide nitreux ou de nitrites additionnés d'acide acétique sur les ferricyanures. Se fondant sur la réaction de la soude caustique sur le nitroprussiate de sodium, M. Weith a eu la pensée de reconstituer ce sel en mettant en présence les produits de dédoublement qu'il éprouve dans ces conditions (*voir* p. 457). Il a donc ajouté, à une solution étendue de ferrocyanure de potassium, du nitrite de potasse, puis de l'acide sulfurique très-étendu et du chlorure ferrique. Il s'est formé d'abord un précipité de bleu de Prusse qui s'est dissous de nouveau, en formant une liqueur brune. Celle-ci a été abandonnée à elle-même pendant trois jours, puis filtrée pour séparer une trace de bleu de Prusse. La liqueur

neutralisée par du carbonate de soude a donné, avec le sulfate de cuivre, un précipité de nitroprussiate de cuivre.

Acide amidobenzoïque dérivé de l'acide parachlorobenzoïque et de l'acide chlorosalylique; par MM. H. Hübner et H. Biedermann (1).

Nous nous bornons à donner les résultats généraux de ce travail, renvoyant pour les détails au Mémoire original.

Les auteurs ont préparé l'acide amidobenzoïque avec deux acides isomériques, l'acide parachlorobenzoïque (chlorodracylique) et l'acide chlorosalylique obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide salicylique.

Les acides chlorés ont été convertis d'abord en acides chloronitrogénés, ceux-ci ont été réduits ensuite en acides chloro-amidés à l'aide de l'étain et de l'acide chlorhydrique, et les acides chloro-amidés ainsi obtenus ont été transformés en acides amidés à l'aide de l'hydrogène naissant, dégagé avec l'amalgame de sodium.

Ayant fait subir aux acides parochlorobenzoïque et chlorosalylique, isomériques l'un avec l'autre, cette série de transformations, MM. Hübner et Biedermann ont obtenu dans les deux cas un acide amidobenzoïque identique avec l'acide amidobenzoïque ordinaire, tel qu'il se forme par la réduction de l'acide nitrobenzoïque par l'étain et l'acide chlorhydrique. Cet acide amidobenzoïque est isomérique, comme on sait, avec l'acide anthranilique et l'acide para-amidobenzoïque de MM. Beilstein, Wilbrand et Fischer.

Voici quelques données concernant les propriétés des corps décrits dans le présent Mémoire.

Acide parachloro-amidobenzoïque, $C^6H^3Cl(AzH^2)CO.OH$. — Petites aiguilles courtes incolores, assez solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide, fusibles à 212 degrés.

Acide amidobenzoïque, $C^6H^4(AzH^2)CO.OH$.— Obtenu par l'hydrogénation du précédent. Petites aiguilles groupées en mamelons denses et durs. Point de fusion : 173 à 175 degrés.

L'acide amidobenzoïque obtenu par l'hydrogénation de l'acide

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 257 (nouvelle série, t. LXXI); septembre 1868.

chloro-amidosalylique a présenté le point de fusion 172 à 174 degrés. Les sels sont identiques avec ceux de l'acide retiré de l'acide parachloro-amidobenzoïque et avec ceux de l'acide amidobenzoïque ordinaire qui fond de 172 à 174 degrés.

Acide chloro-amidosalylique, $C^6H^3Cl(AzH^2)CO.OH$. — Très-soluble dans l'eau. Séparé du sel plombique par l'hydrogène sulfuré, il cristallise en petites aiguilles assez incolores par l'évaporation de sa solution concentrée. Point de fusion : 212 degrés.

Sur les alcools et aldéhydes substitués; par MM. F. Beilstein et A. Kuhlberg (1).

Alcool paranitrobenzylique, $p\,C^6H^4(AzO^2).CH^2OH$. — Pour obtenir cet alcool nitrogéné, les auteurs ont traité par l'acide nitrique concentré et froid l'acétate ou l'oxalate de benzyle et ont converti ainsi ces éthers en dérivés nitrogénés, lesquels ont donné l'alcool paranitrobenzylique par la saponification, à l'aide de l'ammoniaque.

L'*acétate de paranitrobenzyle*, $C^6H^4(AzO^2).CH^2.C^2H^3O^2$, cristallise en longues aiguilles d'un jaune pâle, fusibles à 78 degrés, très-solubles dans l'alcool chaud, peu solubles dans l'alcool froid.

L'*oxalate de benzyle*, $(C^7H^7)^2C^2O^4$, préparé par l'oxalate d'argent et le chlorure de benzyle, forme de magnifiques paillettes brillantes et incolores, fusibles à 80°,5, insolubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool bouillant, presque insolubles dans l'alcool froid. L'acide nitrique le convertit en *oxalate de paranitrobenzyle*, $[C^7H^6(AzO^2)]^2C^2O^4$.

Lorsqu'on chauffe l'acétate ou l'oxalate de paranitrobenzyle avec de l'ammoniaque aqueuse, dans des tubes scellés, jusqu'à ce que la couche oléagineuse ait disparu, il se dépose, par le refroidissement des liqueurs ammoniacales, des aiguilles qui sont l'*alcool paranitrobenzylique*, $C^6H^4(AzO^2).CH^2OH$. On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Il se dépose en petites aiguilles

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 340 (nouvelle série, t. LXXI); septembre 1868.

fines qui se colorent à la lumière, qui fondent à 93 degrés et qui se dissolvent aisément dans l'eau chaude.

Alcool parachlorobenzylique. — En chauffant à 160 degrés avec de l'ammoniaque l'acétate de parachlorobenzyle, les auteurs ont obtenu l'*alcool parachlorobenzylique*, $C^6H^4Cl.CH^2OH$, sous forme de grands cristaux prismatiques, fusibles à 66 degrés, volatils sans décomposition, peu solubles dans l'eau bouillante, presque insolubles dans l'eau froide.

Divers dérivés de cet alcool ont été préparés par M. Neuhof. L'*acétate* s'obtient facilement en faisant bouillir du chlorure de benzyle chloré, $C^6H^4Cl.CH^2Cl$, avec une solution alcoolique d'acétate de potasse. C'est un liquide incolore doué d'une odeur aromatique; son point d'ébullition est situé à 240 degrés.

Le *sulfhydrate parachlorobenzylique*, $C^6H^4Cl.C^2H^2SH$, s'obtient aisément lorsqu'on fait bouillir le chlorure de benzyle chloré avec une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium. Il se présente en beaux cristaux brillants, fusibles de 84 à 85 degrés.

Chauffé avec du cyanure de potassium, le chlorure de benzyle chloré donne du cyanure de parachlorobenzyle. Ce dernier corps se dédouble par l'ébullition avec la potasse en ammoniaque et en *acide parachloro-alphatoluique*, $C^6H^4Cl.CH^2CO^2H$. Purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, cet acide se présente en aiguilles fines, fusibles à 60 degrés, solubles dans l'eau, encore plus solubles dans l'alcool et dans l'éther. Les acides le précipitent de ses solutions salines sous forme d'une huile qui se prend bientôt en cristaux. Son amide, $C^6H^4Cl.CH^2COAzH^2$, cristallise du sein de l'alcool en gros cristaux tabulaires, incolores, fusibles à 175 degrés, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau bouillante.

Alcool paradichlorobenzylique, $C^6H^2Cl^2.CH^2OH$. — Le chlorure de benzyle dichloré, $C^6H^3Cl^2.CH^2Cl$, renferme un atome de chlore moins fortement combiné que les deux autres : c'est celui de la chaîne méthylique. En réagissant sur une solution alcoolique d'acétate de potassium il donne l'*acétate de paradichlorobenzyle*, liquide aromatique bouillant à 259 degrés. Ce dernier étant chauffé avec l'ammoniaque à 180 degrés donne un corps

oléagineux qu'on purifie par distillation, en éloignant les premières portions. Les suivantes se prennent en masses cristallines par le refroidissement.

Ce corps est l'alcool paradichlorobenzoïque, $C^6H^3Cl^2.CH^2OH$. Il fond à 77 degrés. Il se présente en aiguilles soyeuses blanches, très-peu solubles dans l'eau bouillante, presque insolubles dans l'eau froide. La solution saturée à chaud devient laiteuse par le refroidissement.

Alcool paradinitrobenzylique, $C^6H^3(AzO^2)^2.CH^2OH$. — L'alcool paranitrobenzylique (*voir* p. 460), en se dissolvant dans l'acide nitrique très-concentré, forme un dérivé dinitré, l'*alcool paradinitrobenzylique*. Ce corps fond à 71 degrés; il se dépose de l'eau en fines aiguilles blanches, et de l'alcool en longues aiguilles plates.

Aldéhyde parachlorobenzoïque, $pC^6H^4Cl.COH$. — Lorsqu'on fait bouillir le chlorure de benzyle chloré $C^6H^4Cl.CH^2Cl$ avec une solution de nitrate de plomb, il se forme du chlorure de plomb et un corps oléagineux qui renferme l'aldéhyde parachlorobenzoïque, $pC^6H^4Cl.COH$. Lorsqu'on agite cette huile avec du bisulfite de soude, elle se prend en une masse de cristaux qu'on lave à l'alcool et qu'on comprime. On en sépare l'aldéhyde parachlorobenzoïque par l'acide chlorhydrique étendu. Elle est liquide; elle paraît distiller sans altération. A l'air elle se convertit rapidement en acide parachlorobenzoïque. On obtient cette aldéhyde plus facilement encore en chauffant avec de l'eau en vase clos le chlorobenzol chloré

$$C^6H^4Cl.CHCl^2 + H^2O = C^6H^4Cl.CHO + 2HCl.$$

Lorsqu'on dirige un courant de gaz sulfhydrique sec dans une solution alcoolique d'aldéhyde parachlorobenzoïque, il se forme un précipité floconneux qui constitue la sulfaldéhyde parachlorobenzoïque, $C^6H^4Cl.CHS$.

C'est une poudre rose insoluble dans l'alcool, soluble dans la benzine.

Lorsqu'on fait réagir le chlore sur l'essence d'amandes amères en présence de l'iode, il se forme, indépendamment du chlo-

rure de benzoyle, d'autres composés. Le liquide soumis à la distillation donne entre 210 et 220 degrés une quantité assez notable de produit, mélange de C^7H^6O et de C^7H^5ClO. Oxydé par l'acide chromique, ce dernier donne de l'acide parachlorobenzoïque, preuve qu'il renferme de l'aldéhyde parachlorobenzoïque, $C^6H^4Cl.CHO$. Cette aldéhyde se forme donc, indépendamment du chlorure de benzoyle $C^6H^5.CClO$ dans l'action du chlore sur l'essence d'amandes amères.

Préparation de l'alloxane; par M. J. de Liebig (1).

Pour préparer l'alloxane on emploie l'acide urique brut, tel qu'il a été précipité de sa solution alcaline par l'acide chlorhydrique. On l'introduit par petites portions dans de l'acide nitrique d'une densité de 1,42, préalablement étendu de 8 à 10 parties d'eau, cet acide étendu étant chauffé à 60 ou 70 degrés dans un vase à précipité.

Dès que l'acide nitrique est saturé d'acide urique, il prend une couleur pelure d'oignon. On chauffe alors à l'ébullition et l'on filtre. On ajoute ensuite à la solution du chlorure stanneux mêlé avec un égal volume d'acide chlorhydrique. Il se forme au bout de quelques minutes un précipité blanc pulvérulent d'alloxantine. On décante la liqueur qui surnage, on la traite de nouveau par le chlorure stanneux jusqu'à ce qu'il ne forme plus d'alloxantine, ce qu'on reconnaît à la teinte jaune que prend la liqueur.

On recueille sur un filtre l'alloxantine précipitée; on la lave à l'eau distillée, qu'on additionne d'acide chlorhydrique dans le cas où l'eau de lavage passerait trouble. Après l'avoir desséchée sur des briques on la délaye dans un mélange de 1 partie d'acide nitrique fumant et de 1 partie d'acide nitrique ordinaire, de manière à former une bouillie épaisse : il se dégage de l'acide nitreux. On laisse reposer le tout pendant quelques jours, en essayant de temps en temps si une portion de la matière se dissout

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 366 (nouvelle série, t. LXXI); septembre 1868.

rapidement dans l'eau, dans un verre de montre. On étend alors la masse sur des briques et on la laisse sécher à l'air. Finalement on la chauffe dans une capsule au bain-marie pour chasser les dernières traces d'acide nitrique. La masse sèche étant dissoute dans l'eau chaude jusqu'à saturation, l'alloxane cristallise par le refroidissement. Les cristaux sont incolores. Dans le cas où l'on aurait employé l'acide urique brut du guano, ils sont colorés en brun. On les décolore aisément à l'aide du charbon animal.

Sur l'alpha-hexylène et sur l'alpha-amylène; par M. H.-L. Buff (1).

L'auteur a cherché à préparer des carbures d'hydrogène $C^n H^{2n}$ renfermant à la fin de la chaîne un C diatomique et qui fussent par conséquent les véritables homologues de l'éthylène $\begin{array}{c} \overset{\prime\prime}{C}H \\ | \\ CH^3 \end{array}$ (2).

L'auteur a préparé, il y a quelque temps, avec M. A. Geibel, l'hexylène normal homologue avec l'éthylène. Il l'a obtenu en faisant réagir le sodium sur l'hydrure d'hexyle bichloré. En chauffant cet hexylène avec l'acide chlorhydrique on a obtenu un chlorure qui paraissait identique par ses propriétés physiques avec le chlorure d'hexyle provenant de l'hydrure d'hexyle, et

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 341 (nouvelle série, t. LXXII); décembre 1868.

(2) On attribue généralement à l'éthylène la formule $\begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{array}$; la formule $\begin{array}{c} \overset{\prime\prime}{C}H \\ | \\ CH^3 \end{array}$ est celle de l'éthylidène.

Au propylène l'auteur attribue la formule

$$C \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array} \right. = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

la formule généralement admise étant

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{array}$$

A. W.

qui a donné avec l'acétate d'argent un acétate d'hexyle identique avec celui que MM. Pelouze et Cahours avaient préparé à l'aide de l'hydrure d'hexyle. Il bouillait entre 140 et 145 degrés. Sa densité à 0 degré était égale à 0,8525. MM. Pelouze et Cahours placent vers 145 degrés le point d'ébullition de leur acétate d'hexyle.

L'alcool hexylique retiré de l'acétate préparé par l'auteur bouillait entre 151 et 156 degrés (1). Sa densité à 0 degré était égale à 0,813. MM. Pelouze et Cahours indiquent, pour ce point d'ébullition, 150-152 degrés.

Oxydé par l'acide chromique, il a donné un acide gras dont le sel de baryte a fourni à l'analyse les résultats exigés par le caproate.

Pour préparer l'alpha-amylène l'auteur a employé la méthode suivante. Il a soumis le chlorure d'amyle pur à l'action du chlore, en présence d'une petite quantité d'iode. Il a obtenu ainsi des produits chlorés qui ont été séparés par distillation fractionnée. Une partie notable a passé à la distillation entre 155 et 160 degrés et possédait à zéro la densité 1,194. C'était du chlorure d'amyle chloré ou chlorure d'amylidène.

M. Bauer indique, pour le point d'ébullition du chlorure d'amylène préparé directement, 145 degrés, et, pour sa densité à zéro, 1,2219.

Une autre portion bouillant entre 185 et 190 degrés possédait à 13 degrés la densité 1,33 et a donné à l'analyse des résultats conduisant à la formule $C^5H^9Cl^3$. Son isomère préparé à l'aide de l'amylène est en cristaux blancs penniformes.

Le chlorure d'amyle chloré ou chlorure d'amylidène est attaqué par le sodium à 65 degrés. Il se dégage des vapeurs condensables. Par distillation fractionnée, l'auteur a séparé du liquide condensé un hydrocarbure passant à la distillation entre 28 et 30 degrés, et possédant à zéro une densité de 0,679. Par son odeur, il se rapprochait de l'amylène ordinaire; comme lui, il s'unissait énergiquement au brome. L'auteur le désigne sous le nom d'*alpha-amylène*, se réservant de compléter son histoire.

---

(1) Ces limites de température me paraissent trop étendues, lorsqu'il s'agit d'établir l'identité de deux liquides ou leur isomérie. On sait combien se rapprochent parfois les propriétés de corps isomères. A. W.

Sur quelques nouveaux dérivés de l'acétone;
par M. Maxwell Simpson (1).

On a dirigé un courant de gaz chlorhydrique sec, jusqu'à refus, dans de l'acétone, en ayant soin de refroidir le vase. La liqueur a été abandonnée à elle-même pendant dix à douze jours, puis lavée avec une solution étendue de carbonate de soude. Le produit obtenu a été introduit dans un ballon avec son poids de cyanure de potassium et avec une grande quantité d'alcool. Le tout a été soumis à l'ébullition pendant douze heures, les vapeurs refluant sans cesse dans le ballon. Après le refroidissement, le contenu a été filtré, et la partie insoluble a été lavée à l'alcool froid et à l'eau froide. On a obtenu ainsi une poudre blanche insoluble dans l'eau et l'alcool froid, mais qui s'est dissoute en petite quantité dans l'alcool bouillant et s'est déposée de cette solution en belles paillettes brillantes analogues à la naphtaline, et sublimables vers 300 degrés. Cette substance est neutre et azotée. L'auteur en indiquera la composition plus tard.

La liqueur alcoolique séparée de ce précipité a été introduite dans un ballon avec des fragments de potasse caustique et soumise à l'ébullition jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniaque.

La solution alcaline a été neutralisée par l'acide chlorhydrique, évaporée, puis mélangée avec un excès du même acide. Au bout de quelque temps, elle s'est prise en une masse cristalline, qui a été lavée à l'eau froide, puis purifiée par cristallisation dans l'alcool chaud et finalement dans l'eau bouillante. Cette dernière a laissé déposer de longues aiguilles incolores et brillantes. Ce corps est un acide azoté $C^8H^{13}AzO^3$ (2), qui rougit le tournesol et chasse l'acide carbonique des carbonates. Insoluble dans l'eau froide, il se dissout assez bien dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Il est peu soluble dans l'éther. Il se dissout abondamment dans l'acide chlorhydrique concentré et s'en dépose inaltéré par le repos. Il fond à 171 degrés. Cet acide azoté ne dégage pas d'ammoniaque avec la potasse. Traité par l'acide azoteux, il ne laisse pas dégager d'azote. Ce dernier y est donc fortement retenu.

Les sels du nouvel acide sont très-solubles dans l'eau. Ses so-

---

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XVI, p. 364.
(2) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$

lutions neutres ne précipitent ni par le nitrate d'argent, ni par le sublimé corrosif, ni par le chlorure de baryum.

Le sel de sodium est très-soluble et cristallise difficilement. Le sel d'argent renferme $C^8H^{12}AgAzO^3$. Le sel mercurique cristallise en belles tables nacrées.

Le nouvel acide dérive de produits de condensation et de déshydratation de l'acétone qui prennent naissance sous l'influence de l'acide chlorhydrique. L'auteur a démontré qu'il en est ainsi en soumettant ces produits de condensation, l'oxyde de mésityle et la phorone, à l'acide du gaz chlorhydrique. L'oxyde de mésityle a donné dans ces conditions le nouvel acide azoté ; la phorone a donné le corps neutre.

L'auteur explique la formation de l'acide à l'aide des équations suivantes :

$$\underbrace{C^6H^{10}O}_{\text{Oxyde de mésityle.}} + 2\,HCl = C^6H^{12}OCl^2,$$

$$C^6H^{12}OCl^2 + 2\,KCy = C^7H^{12}OCy^2 + 2\,KCl,$$

$$C^6H^{12}OCy^2 + KHO + H^2O = \underbrace{C^8H^{12}KAzO^3}_{\text{Sel de potassium du nouvel acide.}} + AzH^3.$$

On voit que le nouvel acide renferme intact un des groupes cyanogène du composé dicyanique, tandis que l'autre a été converti en carboxyle, CO^2H.

Sur la transformation de l'acide benzoïque en acides anthranilique et salicylique; par MM. H. Hübner et A. Petermann (1).

Les auteurs se sont assurés qu'il ne se forme qu'un seul acide bromobenzoïque par l'action du brome sur l'acide benzoïque et que les acides bromonitrobenzoïques isomères prennent naissance pendant l'action de l'acide nitrique sur l'acide bromobenzoïque. On peut les séparer l'un de l'autre en employant le procédé suivant.

Après avoir nitré l'acide bromobenzoïque par les procédés

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CXLIX, p. 129 (nouvelle série, t. LXXIII); février 1868.

connus, on introduit le mélange des acides nitrogénés dans une solution bouillante de carbonate de soude. Par le refroidissement le β-bromonitrobenzoate de sodium cristallise en grandes tables quadrilatères. L'acide séparé de ce sel de soude a présenté le point de fusion 139 à 140 degrés.

L'eau mère du β-bromonitrobenzoate de sodium a été décomposée par l'acide chlorhydrique, et l'acide ainsi séparé a été épuisé à plusieurs reprises par de petites quantités d'eau bouillante jusqu'à ce qu'il restât une poudre insoluble. Cette poudre a été dissoute dans l'ammoniaque; le sel ammoniacal a été décomposé par l'acide chlorhydrique, et l'acide ainsi séparé a été épuisé de nouveau par l'eau bouillante. L'acide α-bromonitrobenzoïque ainsi obtenu fond à 250 degrés.

Ces acides bromonitrobenzoïques ayant été réduits par l'étain et l'acide chlorhydrique, il s'est formé deux acides bromo-amidobenzoïques qui sont isomériques l'un avec l'autre, comme les acides bromonitrogénés d'où ils dérivent. L'acide β-bromo-amidobenzoïque cristallise en longues aiguilles incolores fusibles à 208 degrés. Il est volatil sans décomposition et se dissout difficilement dans l'eau. L'acide α-bromo-amidobenzoïque cristallise en aiguilles incolores, qu'on peut sublimer à travers le papier et qui présentent le point de fusion 171 à 172 degrés. Elles sont assez peu solubles dans l'eau.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, par conséquent par l'action prolongée de l'étain et de l'acide chlorhydrique, ou mieux par l'action de l'amalgame de sodium, les deux acides bromo-amidobenzoïques ont été convertis en acides méta-amidobenzoïques, $C^6H^4\left\{\begin{matrix}AzH^2\\CO^2H\end{matrix}\right.$. Les deux acides ainsi obtenus à l'aide d'acides bromés isomériques sont identiques entre eux et se confondent avec l'acide anthranilique.

Les auteurs s'en sont assurés par une comparaison attentive des propriétés des acides et de leurs sels. Point de fusion : 144 degrés. Les trois acides se dissolvent aisément, à l'aide d'une douce chaleur, dans l'eau et dans l'alcool. Les solutions montrent souvent une fluorescence bleue. Sel de baryum $(C^7H^6AzO^2)^2\overset{\prime\prime}{B}a$: petites aiguilles plates, soyeuses. Sel de calcium : aiguilles incolores et transparentes. Sel de cuivre $(C^7H^6AzO^2)^2\overset{\prime\prime}{C}u$: précipité vert clair,

soyeux, cristallin sous le microscope. Sel de plomb $(C^7H^6AzO^2)^2\overset{\prime\prime}{Pb}$: petites aiguilles très-brillantes qui se colorent en jaune à la lumière. Sel d'argent $C^7H^6AzO^2Ag$: aiguilles fines brillantes, cristallisables dans l'eau.

Le sulfate méta-amidobenzoïque (anthranilique) $SO^4H^2(C^7H^7AzO^2)^2$ cristallise du sein de l'eau avec deux molécules, du sein de l'alcool avec une molécule d'eau. Ce second hydrate est en aiguilles brillantes, plates. Le chlorhydrate forme des aiguilles incolores enchevêtrées.

Pour démontrer l'identité absolue de l'acide méta-amidobenzoïque avec l'acide anthranilique, il restait à convertir le premier en salicylique (méta-oxybenzoïque). Cette transformation a été effectuée à l'aide de l'acide nitreux. Pour cela on introduit goutte à goutte une solution bouillante d'acide méta-amidobenzoïque dans une solution aqueuse récemment préparée d'acide nitreux, en attendant chaque fois que le dégagement de gaz eût cessé. Par le refroidissement de la solution on a obtenu de longues aiguilles faiblement colorées en jaune. C'était de l'acide salicylique.

Expériences synthétiques sur les acides de la série $C^nC^{2n}(CO.OH)^2$; par M. J. Wislicenus (1).

I. *Synthèse de l'acide adipique.* — L'auteur a tenté cette synthèse en enlevant l'iode à l'acide β-iodopropionique, à l'aide de l'argent métallique :

$$\underbrace{\begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2J \\ \hline CH^2J \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\substack{\text{Acide} \\ \beta\text{-iodopropionique.} \\ \text{(2 molécules.)}}} + Ag^2 = 2\,AgI + \underbrace{\begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\substack{\text{Acide} \\ \text{adipique.}}}$$

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIX, p. 215 (nouvelle série, t. LXXIII); février 1869.

L'argent qui a été employé pour cette expérience est le métal finement divisé que l'on obtient en réduisant le chlorure d'argent par le zinc pur en présence de l'eau. On sépare l'argent réduit de l'excès de zinc, par décantation; on le fait digérer avec de l'acide chlorhydrique étendu, et, après l'avoir recueilli sur un filtre et lavé, on le fait sécher d'abord à l'air, puis à l'étuve à 150 degrés. C'est une poudre grise amorphe qui se réduit, par la pression du doigt, en une poussière impalpable. L'auteur le désigne sous le nom d'argent moléculaire.

L'acide β-iodopropionique a été préparé avec l'acide glycérique à l'aide de la méthode de M. Beilstein. Il suffit, pour lui enlever l'iode, de le fondre dans un ballon, avec de l'argent, en ayant soin de maintenir d'abord la température entre 100 et 120 degrés, et de pousser finalement jusqu'à 150 ou 160 degrés. La masse refroidie est épuisée par l'eau bouillante. La solution évaporée laisse d'abord une substance résineuse, puis, après une nouvelle concentration, des croûtes cristallines. Après purification, ce corps a présenté tous les caractères de l'acide adipique indiqués par M. Arppe. Il fond de 148,5 à 149 degrés; il commence à se sublimer à cette température. Le sel ammoniacal cristallise très-facilement. Les sels de cadmium et de plomb sont des précipités cristallins qui ont présenté la composition des adipates de ces métaux.

II. *Nouvelle synthèse de l'acide succinique, par M. A. Noeldecke.* — Cette synthèse a été tentée par la réaction de l'éther monochloracétique sur l'éther sodacétique :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}}_{\text{Éther monochloracétique.}} + \underbrace{\begin{array}{l} CH^2Na \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}}_{\text{Éther sodacétique.}} = \underbrace{\begin{array}{l} CO.OC^2H^5 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}}_{\text{Éther succinique.}} + NaCl$$

Dans de l'éther acétique parfaitement pur on a fait dissoudre, d'abord à froid, puis à la chaleur du bain-marie, du sodium en lames minces, jusqu'à ce qu'une quantité notable d'un produit

solide se fût séparée. On a ensuite ajouté une quantité d'éther monochloracétique équivalente au sodium qui s'était dissous : une vive réaction s'est immédiatement manifestée et a été achevée, à la fin, à l'aide de la chaleur du bain-marie. Le tout ayant été traité par l'eau, le chlorure de sodium formé s'est dissous, et il s'est séparé un corps oléagineux. Ce dernier a été décomposé par une longue ébullition avec de la soude caustique, l'excès d'alcali a été saturé par l'acide carbonique, et la liqueur a été évaporée au bain-marie. Il est resté une masse d'un brun foncé, demi-solide, qui a été traitée par l'alcool absolu. Celui-ci a dissous le sel de soude d'un nouvel acide, qui sera décrit plus loin (*voir* le Mémoire suivant), et a laissé un résidu foncé cristallin renfermant beaucoup de carbonate de soude. Ce produit, ayant été dissous dans l'eau et décomposé par l'acide chlorhydrique, a laissé séparer par l'évaporation une matière poisseuse qui a été enlevée. La solution agitée avec de l'éther a cédé à ce dernier de l'acide succinique qui est resté après l'évaporation. Il a été neutralisé par la potasse, converti en succinate de plomb par double décomposition et séparé du sel de plomb par l'hydrogène sulfuré. L'acide ainsi obtenu présente le point de fusion de 180 degrés; il se sublime facilement. 100 parties d'eau à 18 degrés en dissolvent 5,94 parties.

Sur un nouvel acide acétonique, l'acide acétylopropionique ; par M. A. Noeldecke (1).

Cet acide prend naissance, en même temps que l'acide succinique, dans la réaction de l'éther monochloracétique sur l'éther acétique traité par le sodium. On a indiqué (*voir* plus haut) que ce traitement fournit le sel de soude du nouvel acide en solution alcoolique. Celle-ci a laissé, après l'évaporation, une masse sirupeuse brune qui, reprise par l'eau, a été décomposée par un acide. Il s'en est séparé une matière poisseuse d'où l'on a décanté la solution aqueuse. Par l'évaporation, cette dernière a laissé un sirop fortement acide qui imprégnait des cristaux de sel marin. On a re-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIX, p. 228 (nouvelle série, t. LXXIII); février 1869.

pris par l'éther, qui a dissous l'acide et l'a laissé, après l'évaporation, sous forme d'un sirop coloré. On a saturé ce produit par l'hydrocarbonate de zinc, et l'on a réussi à faire cristalliser le sel de zinc en le dissolvant dans l'alcool et en traitant la solution alcoolique par l'éther. Les cristaux ayant été soumis plusieurs fois à ce traitement, on a obtenu finalement un sel blanc, soluble dans l'alcool bouillant, et s'en séparant par le refroidissement sous forme de paillettes nacrées. Celles-ci ont donné à l'analyse des nombres répondant à la formule $(C^5H^7O^3)^2\overset{\prime\prime}{Z}n$. Le sel de calcium obtenu avec le sel de zinc pur s'est déposé en belles paillettes nacrées du sein de sa solution alcoolique. Les sels de cuivre et de soude se présentent sous forme de masses cristallines. Le sel d'argent $C^5H^7AgO^3$, peu soluble, se précipite sous forme de lamelles cristallines. L'acide séparé de ces sels ayant été oxydé par l'acide nitrique, il s'est formé un acide fusible de 178 à 179 degres, et que l'auteur croit être de l'acide succinique. Il nomme le nouvel acide *acétylopropionique* et le considère comme de l'acide propionique dont le groupe méthylique renferme un groupe acétyle substitué à un atome d'hydrogène :

$$\underbrace{\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\text{Acide propionique.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{c} CH^2.CO\,CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\text{Acide acétylopropionique.}}$$

Quant à son mode de formation, l'auteur suppose qu'il résulte de l'action de l'éther monochloracétique sur le sodacétocarbonate d'éthyle de MM. Frankland et Duppa.

Cette action donnerait d'abord naissance à l'éther diéthylique d'un acide dicarboné :

$$\underbrace{\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,Na \\ | \\ CO.OC^5H^2 \end{array}}_{\text{Sodacétocarbonate d'éthyle.}} + \underbrace{\begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}}_{\text{Éther monochloracétique.}} = \underbrace{\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH.CH^2.CO.OC^2H^5 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}}_{\text{Éther d'un acide dicarboné.}} + NaCl.$$

Par l'action de la soude bouillante cet éther se dédoublerait en alcool, carbonate de soude et acétylopropionate de soude :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH.CH^2.CO.OC^2H^5 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array} + 3\,NaOH$$

$$= \underbrace{\begin{array}{l} CH^2.CO.CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.ONa \end{array}}_{\text{Acétylopropionate de sodium.}} + CO^3Na^2 + 2\,(C^2H^5.OH).$$

REVUE

DES

TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. BERTIN,

Maître de conférences à l'École Normale.

I. — CHALEUR.

1. Diathermansie de la sylvine; par M. H. Knoblauch (1).

On n'a pas oublié le Mémoire de M. Magnus sur le même sujet (2). Il concluait à l'assimilation complète de la sylvine et du sel gemme au point de vue du pouvoir diathermane. M. Knoblauch a fait ses expériences avec des plaques plus minces que celles de M. Magnus; leur épaisseur était inférieure à 5 millimètres; elles lui ont donné les mêmes résultats. La proportion de chaleur transmise varie de 66 à 95 pour 100 suivant la pureté et la transparence des plaques : elle est indépendante de la nature de la source et des modifications qu'on a fait subir à la lumière.

La dispersion de la chaleur à travers deux prismes, l'un de sylvine, l'autre de sel gemme, s'est montrée la même dans les deux cas. La sylvine a un indice un peu plus petit que le sel gemme, mais sa dispersion est la même.

En un mot, les deux chlorures de potassium et de sodium sont au même degré diathermanes et athermochroïques.

2. Détermination de la chaleur spécifique de l'air à volume constant, au moyen du baromètre métallique; par M. Kohlrausch (3).

La valeur adoptée pour le rapport des deux chaleurs spécifiques des gaz a été déduite de la vitesse du son; mais nous manquons

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 66-70.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 470.
(3) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 618-626.

encore d'une bonne détermination directe de cet élément important. Nous n'avons en effet sur ce sujet que les expériences de Clément et Desormes et celles de Gay-Lussac et Welter rapportées par Laplace dans sa *Mécanique céleste* (¹). Les deux séries d'expériences ont été faites par la méthode connue : seulement dans la première série l'air du ballon était d'abord légèrement raréfié, tandis que dans la seconde il était légèrement comprimé.

M. Kohlrausch ne connaît pas encore le travail étendu fait par M. Regnault sur cette question, et qui est en voie de publication. Il se contente donc de critiquer les expériences anciennes; il en trouve le principe excellent, mais il reproche aux manomètres employés pour mesurer la pression une inertie trop grande, qui, en les empêchant d'obéir presque instantanément à des variations de pression nécessairement de courte durée, enlèvent aux résultats toute précision. Il propose de les remplacer par des baromètres métalliques, qui, à cause de la faible masse des parties mobiles, n'ont pas les mêmes inconvénients.

L'instrument qu'il a employé était un baromètre de Paris divisé en millimètres. Il était placé sur la platine d'une machine pneumatique et sous un récipient de 6 litres dont l'air était desséché par du chlorure de calcium. On donnait rapidement un coup de piston et on fermait immédiatement le robinet. L'aiguille du baromètre était d'abord jetée du côté du zéro des divisions, parce que l'air du récipient avait été à la fois raréfié et refroidi par cette raréfaction. Puis, à mesure que l'air reprenait la température ambiante, on voyait l'aiguille revenir d'abord rapidement et ensuite lentement vers l'indication du vide final, qui correspondait à 37 millimètres en moyenne. Ce mouvement durait à peine une minute, et dans les quarante premières secondes on avait le temps de faire sept observations constatant la déviation y de l'aiguille au bout du temps t : la déviation y était comptée à partir de la déviation finale, et le temps t à partir du moment où l'on commençait à soulever le piston de la machine pneumatique. L'auteur donne un tableau de six expériences dont voici la moyenne :

(¹) Tome V, p. 148-151.

Temps.	Déviation observée.	Déviation calculée.	Différence.
2,07.....	7,62	7,74	— 0,12
3,87.....	5,66	5,52	+ 0,14
5,75.....	3,85	3,88	— 0,03
8,12.....	2,46	2,49	— 0,03
10,87.....	1,52	1,48	+ 0,04
19,52.....	0,46	0,29	+ 0,17
39,2.....	0,12	0,07	+ 0,05

La déviation y est proportionnelle à la pression, et ses variations sont proportionnelles aux variations de température; on peut donc leur appliquer, comme à celles-ci, la loi de Newton et écrire

$$\frac{dy}{dt} = -my,$$

d'où

$$y = \mathrm{A}\,e^{-mt}.$$

En prenant $\mathrm{A} = 11,41$ et $m = 0,1877$, cette formule donne les nombres de la troisième colonne, qui diffèrent très-peu des résultats de l'observation.

Le robinet a été fermé au temps $t = 0,75$, qui correspond à $y = 9,912$ et à $\frac{dy}{dt} = -1,860$. Mais quelle était la valeur de ces quantités avant la fermeture du robinet, pendant la course du piston? On ne peut plus les calculer directement, mais on peut les déterminer de la manière suivante.

La vitesse de refroidissement est à la fin de la course du piston 1,86, et au commencement zéro. On peut donc supposer, sans grande erreur, qu'elle a été, pendant toute la course, égale à la moyenne de ces deux nombres ou 0,93; de sorte que l'aiguille aurait varié, pendant la course du piston, sous l'influence du réchauffement extérieur, d'une quantité égale à

$$0,93 \times 0,75 = 0,698.$$

La pression due au froid produit par la raréfaction subite du gaz, et que le rétablissement de l'équilibre de température fait dispa-

raître au bout d'une minute au plus, est donc

$$y_0 = 9,912 + 0,698 = 10^{mm},61.$$

Malgré l'incertitude de la correction, acceptons ce nombre comme exact et servons-nous-en pour calculer le rapport $\frac{C}{C'}$ par la méthode de Laplace, qui est indiquée dans tous les Traités de Physique. Voici d'abord le tableau des expériences :

	Volume.	Température.	Pression.
1. Au commencement.....	$V - v$	t	$p = 752^{mm}$
2. Gaz dilaté.....	V	$t - \theta$	$p' - y_0$
3. Gaz dilaté et réchauffé..	V	t	$p' = 715$

La comparaison des expériences 1 et 3 fait connaître la variation de volume

$$\frac{v}{V} = \frac{p - p'}{p}.$$

Celle des expériences 2 et 3 donne la variation de température

$$\frac{\alpha\theta}{1 + \alpha t} = \frac{y_0}{p'}.$$

On sait qu'en divisant la seconde par la première, on a $\frac{C}{C'} - 1$. Donc

$$\frac{C}{C'} = 1 + \frac{y_0}{p'} \cdot \frac{p}{p - p'} = 1,302.$$

Ce nombre n'est pas d'accord avec celui que l'on déduit de la vitesse du son et qui, d'après les expériences de M. Regnault, serait 1,392. Pour obtenir ce dernier résultat, y_0 devrait être égal à $14^{mm},5$ au lieu de 10,6, et une erreur de 4 millimètres sur ce nombre n'est pas admissible.

Malgré ce désaccord, M. Kohlrausch croit à l'excellence de la méthode; pourvu qu'on l'applique à des instruments perfectionnés, il ne doute pas qu'elle ne puisse conduire, tant pour l'air que pour les gaz, à la détermination directe du rapport des deux chaleurs spécifiques.

3. Expériences sur les retards d'ébullition; par M. G. Krebs [1].

Dans un premier travail [2], l'auteur a fait connaître quelques modifications qu'il a apportées à la méthode primitivement imaginée par M. Dufour. Il obtenait de cette manière des retards de 30 à 40 degrés sur l'ébullition de l'eau privée d'air.

Il a obtenu cette fois des effets plus marqués encore en opérant sur un mélange de trois parties d'eau et d'une partie d'alcool; préalablement bouilli jusqu'à ce que son volume soit considérablement réduit, ce liquide n'entre plus en ébullition qu'à 107 degrés. Un semblable mélange bien purgé d'air et refroidi à 60 degrés ne bout pas dans le vide.

C'est encore bien pis si l'on fait avec ce liquide un marteau d'eau : l'ébullition n'a lieu qu'au delà de 150 degrés et quelquefois même à 200 degrés, soit dans le marteau fermé, soit quand on en a cassé la pointe, après avoir préalablement chauffé le tube à 100 degrés. L'ébullition s'effectue alors en général avec une forte explosion.

4. Expériences sur les chaleurs spécifiques des dissolutions; par M. J.-H. Schüller [3].

Les expériences de M. Regnault ont montré que la chaleur spécifique des alliages est la moyenne de celle des métaux constituants, c'est-à-dire que si un alliage est formé des poids p et p' de deux métaux dont les chaleurs spécifiques sont c et c', il aura lui-même une chaleur spécifique c'' telle que

$$c'' = \frac{pc + p'c'}{p + p'}.$$

Les dissolutions ressemblent jusqu'à un certain point à des alliages, et on peut se demander si la formule précédente leur est applicable. Pour répondre à cette question nous n'avons que quelques expériences de Person [4] qui conduisent à une réponse

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 144-151.
(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 673.
(3) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 70-89 et 235-260.
(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 437.

négative : la chaleur spécifique observée est toujours moindre que celle que donne la formule, dans le cas toutefois où l'on y introduit la chaleur spécifique du sel liquéfié ou fondu ; si l'on fait le calcul avec la chaleur spécifique du sel à l'état solide, qui est beaucoup moindre que la première, on ne trouve plus à faire aucune remarque générale.

M. Schüller a repris ces expériences en employant la méthode de Kopp perfectionnée par Wüllner (1). Il calculait la chaleur spécifique moyenne au moyen de la chaleur spécifique du sel à l'état solide.

Il a d'abord opéré sur les dissolutions des chlorures de sodium et de potassium à des degrés de concentration qui ont varié de 4 à 35 pour 100. La chaleur spécifique observée a toujours été moindre que la chaleur moyenne du sel et de l'eau calculée par la formule; le rapport de la première à la deuxième est peu différent de l'unité. Il est constant pour le sel marin, mais il diminue sensiblement pour le chlorure de potassium, quand la dissolution est plus concentrée. Ces deux sels montrent ici une différence caractéristique que l'on ne retrouve pas dans la comparaison de leurs autres propriétés.

Dans la deuxième partie de son Mémoire, l'auteur étudie successivement :

L'iodure de sodium, qui se comporte comme le sel marin;

Le sel ammoniac et l'azotate de potasse, qui se comportent comme le chlorure de potassium;

Et enfin le sulfate et l'azotate de soude, pour lesquels le rapport de la chaleur observée à la chaleur calculée croît avec le degré de concentration jusqu'à devenir supérieur à l'unité.

5. Influence de la température sur la solubilité des sels dans l'eau; par M. A.-E. Nordenskjold (2).

Gay-Lussac est à peu près le seul physicien qui ait tracé les courbes de solubilité des sels (3); mais il ne parvint pas à les repré-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV, p. 476.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 309-317.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XI, p. 296; 1819.

senter par des formules. Cela tient à ce qu'il opérait sans le savoir sur des mélanges, plusieurs des sels étudiés par lui prenant des proportions d'eau de cristallisation variables avec la température.

En désignant par s la quantité de sel que le liquide peut dissoudre à la température t, le cas de la sursaturation étant laissé de côté, l'auteur établit par des raisonnements fort obscurs la formule

$$\frac{ds}{s} = f(t)\,dt,$$

ce qui veut dire que si la température varie de dt, le sel dissous variera d'une quantité ds proportionnelle à la quantité s qui est déjà en dissolution, et à une certaine fonction de la température $f(t)$.

Cette fonction peut être une constante, et alors on aurait

$$\operatorname{Log} s = a + bt.$$

Cette formule s'accorde déjà assez bien avec l'expérience, et l'accord devient parfait quand on emploie trois indéterminées, c'est-à-dire

$$\operatorname{Log} s = a + bt + ct^2.$$

L'auteur vérifie sa formule sur les dix sels suivants : les quatre chlorures de sodium, de potassium, d'ammonium et de baryum, les trois azotates de soude, de potasse et de baryte, et enfin le chlorate, le sulfate et le chromate de potasse. La solubilité de ces sels a été déterminée par différents expérimentateurs pour des variations de température de plus de 100 degrés. La formule représente très-suffisamment la quantité de sel dissous.

6. **Sur le froid produit par la dissolution des sels dans l'eau; par M. Rüdorff** [1].

Depuis que Blaise de Villafranca a observé en 1550 le froid produit par la dissolution du salpêtre dans l'eau, on a expérimenté sur divers sels, soit simples, soit mélangés. Les résultats obtenus par divers auteurs, tels que Walker (1790), Karsten (1840), Hanamann (1864), sont loin d'être concordants.

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 276-284.

M. Rüdorff avait, dans un premier travail, expérimenté sur les mélanges de neige et de sel [1] : dans le tableau qui accompagne son Mémoire on voit que le plus grand froid a été obtenu par le mélange de 100 parties de neige avec 33 parties de sel marin ; l'abaissement de température a été de 21°,3.

Dans le travail actuel l'auteur étudie uniquement le refroidissement produit par la dissolution des sels dans l'eau. Il fait observer que la proportion du mélange exerce une grande influence sur les résultats, et cela est évident *à priori*. Il emploie un peu plus de sel qu'il n'en faut pour saturer l'eau lorsque la température la plus basse est atteinte; c'est alors qu'il obtient le *maximum* d'effet. Pour se mettre à l'abri du rayonnement extérieur, il opère sur une masse d'eau un peu grande, $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$ litre, dans un vase entouré de coton, et il emploie le sel en poudre pour que sa dissolution soit plus rapide.

Il réunit dans un tableau les résultats obtenus avec vingt sels différents. Le froid le plus grand a été produit par le sulfocyanure de potassium. Ce sel l'emporte sous ce rapport sur l'azotate d'ammoniaque qui est employé habituellement dans les glacières artificielles : il a encore sur ce dernier l'avantage de n'être pas aussi facilement décomposable par la chaleur, ce qui permet d'évaporer sa dissolution sans aucune précaution.

Le froid produit par la dissolution d'un sel peut aller bien près du point de congélation, mais sans jamais l'atteindre. Il varie avec la température du liquide, puisque la solubilité du sel en dépend également.

7. Sur un procédé propre à mettre en évidence la constitution des flammes; par M. Dufour [2].

Dans l'enseignement on se sert habituellement d'un treillis métallique pour montrer que la flamme d'une bougie, par exemple, est formée par un cône creux, lumineux dans sa paroi seulement

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXII, p. 337 (1864).

(2) *Société Vaudoise des Sciences naturelles* (séance du 7 avril 1869), et *Archives de Genève*, t. XXXV, p. 149-151.

et obscur dans l'intérieur. M. Dufour recommande de faire la section avec une nappe d'eau ou avec une nappe d'air.

On se procure une nappe d'eau en faisant arriver un courant d'eau dans un bec dit à éventail; on maintient la nappe horizontale et on place au-dessous la flamme à étudier. On voit très-bien, en regardant par-dessus, le cône creux de la flamme, si elle est circulaire, et l'espace obscur qui sépare les deux lames d'une flamme en éventail.

En faisant sortir par la fente le courant d'air d'une soufflerie, on a une nappe d'air invisible qui est également très-propre à faire la section des flammes. L'introduction d'un fil de platine à travers la section se fait sans difficulté; il se conserve sans rougir dans la partie obscure du cône. En coupant la flamme à sa base, on peut la voir se reformer un peu plus haut, et on peut observer par-dessous l'intérieur du cône lumineux.

Au lieu de lancer la lame d'air perpendiculairement à la flamme, il est préférable de la lancer à côté, un peu obliquement. La flamme entraînée s'incline contre la lame d'air par laquelle elle vient se faire couper.

M. Dufour se demande si l'analyse chimique des flammes ne pourrait pas tirer quelque parti de cette méthode. Lorsque la section est faite par une lame d'air, il serait assez facile, en plongeant des tubes d'aspiration de haut en bas et jusqu'en des points déterminés de l'intérieur du cône, de recueillir les gaz dont on désire connaître la composition.

II. — Électricité.

8. Sur les soupapes électriques; par M. P. Riess [1].

M. Gaugain a donné le nom de *soupape électrique* aux appareils qui arrêtent les courants dirigés dans un sens en laissant passer les courants de sens opposé. Cette séparation s'observe dans plusieurs expériences connues depuis longtemps.

Il est des corps qui sont plus conducteurs pour l'un des fluides que pour l'autre. Telle est la *lampe sans flamme* de Davy. C'est une

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 31-51.

simple lampe à alcool dont la flamme est entourée d'une spirale de platine, qui reste incandescente quand on éteint la lampe. La colonne de gaz chauds qui traverse alors la spirale est conductrice; et si l'incandescence de la spirale est modérée, si elle n'est visible que dans les spires inférieures, cette colonne joue le rôle de soupape électrique. Cette propriété a été découverte par Paul Erman en 1819. Pour la mettre en évidence, il suffit de placer la lampe supposée métallique sur le plateau d'un électroscope à feuilles d'or. Quand l'électroscope est électrisé, il se décharge plus vite s'il est positif que s'il est négatif. De même si l'on présente au-dessus de la lampe un corps électrisé, l'électroscope se charge si le corps est négatif, et ne se charge pas si le corps est positif. Dans cette double opération, la colonne d'air chaud est traversée par un courant, et on voit qu'elle ne peut conduire que les courants ascendants et non les courants descendants.

M. Riess a trouvé en 1844 qu'une baguette de charbon faiblement incandescente forme également une soupape électrique, mais qui fonctionne en sens contraire de la précédente.

M. Andrews avait déjà observé en 1836 que les courants d'une machine magnéto-électrique ne sont conduits par la flamme d'un feu de charbon que s'ils sont descendants, c'est-à-dire s'ils vont de la flamme au charbon.

Les deux courants induits de la bobine d'induction se séparent encore plus facilement, puisqu'il suffit de la moindre couche d'air, à la pression ordinaire, pour arrêter le courant inverse.

Tous ces faits sont curieux et méritent d'échapper à l'oubli; mais ils n'enlèvent rien au mérite de M. Gaugain qui, en 1855, découvrit la véritable soupape électrique et en fit connaître les applications [1]. Ces applications soulevèrent entre M. Riess et lui une discussion sur laquelle nous n'avons pas à revenir [2].

Soupapes avec des électrodes de formes différentes.

La soupape de M. Gaugain n'était qu'une modification de l'œuf électrique : M. Riess en a fait un appareil spécial, qu'il a décrit et figuré dans les *Annales de Poggendorff*, t. CXX, Pl. 6.

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XL, p. 640.

[2] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLII, p. 17.

Un cylindre de verre de 10 centimètres de longueur sur 4 de diamètre est fermé en bas par une garniture de cuivre qui permet de l'adapter à la machine pneumatique, et en haut par un disque de verre. Ce disque est surmonté d'une colonne d'ivoire de 3 centimètres, qui est traversée suivant son axe par un fil de platine de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre; ce fil est coupé ras à la face inférieure du disque; c'est la pointe. Dans l'axe du cylindre se dresse une gaine métallique dans laquelle glisse une tige également métallique terminée par un disque de laiton de 25 millimètres de diamètre, que l'on peut amener à une petite distance du disque de verre et par conséquent de la pointe de platine. La distance normale est de 1 ligne ou $2^{mm},25$. La pression de l'air dans la soupape doit rester comprise entre 1 et 2 lignes ($2^{mm},25$ à $4^{mm},50$) de mercure.

L'appareil ainsi disposé sépare complétement les courants induits par la décharge d'une batterie, et ne laisse passer que ceux qui vont du disque à la pointe. La batterie était de trois bouteilles très-faiblement chargées : la décharge passait directement dans une spirale inductrice formée par un fil isolé avec de la gutta-percha, et elle induisait deux courants de sens contraire dans une seconde spirale semblable placée à côté. Le circuit induit renfermait la soupape et un galvanomètre indiquant le sens du courant. Or ce sens ne dépendait que de la position de la soupape, et il était toujours le même que si le galvanomètre avait été en communication avec un élément de pile, le platine étant à la pointe, le zinc au disque et l'eau à la place de la couche d'air.

M. Riess, après avoir modifié de plusieurs manières la forme des deux électrodes de la soupape, arrive à cette conclusion que le jeu de l'appareil dépend non pas de cette forme, mais de la surface relative des électrodes, en comprenant dans cette surface toute la partie du métal mis à nu. Pour que la soupape fonctionne, il suffit donc que le courant entre et sorte par des conducteurs dont les surfaces soient très-différentes : mais pour qu'elle fonctionne régulièrement il est utile de ne pas changer la forme adoptée par l'auteur.

Soupapes hermétiquement fermées.

Certains tubes de Geissler peuvent servir de soupapes. M. Riess en a un qui est terminé par deux boules et qui sépare les courants

induits d'une manière remarquable; car un galvanomètre placé avec ce tube sur le trajet du fil induit donne une déviation dont le sens dépend du sens dans lequel le tube est traversé par la décharge. Ce tube a des électrodes de platine, et par suite d'un long usage ce platine s'est vaporisé dans l'une des boules dont il a noirci l'intérieur. Cette couche métallique augmente la surface de l'électrode, et en effet la boule noircie agit comme le disque d'une soupape dont la pointe serait la boule nue.

On pourrait croire que les tubes de Holtz, à entonnoirs, agissent comme soupapes, mais il n'en est rien. Il résulte bien des expériences de Poggendorff [1] que ces tubes conduisent mieux un courant unique, lorsqu'il les traverse de la pointe de l'entonnoir à sa base, que lorsqu'il marche en sens opposé. Mais lorsqu'on étudie le sens du courant avec un galvanomètre, on trouve dans la plupart des cas une déviation normale. Il faudrait sans doute, pour transformer ces tubes en soupapes, étaler en disque l'électrode vers laquelle sont tournées toutes les pointes des entonnoirs.

Les soupapes hermétiquement closes ont été souvent employées, mais elles ne font jamais un aussi bon usage que les soupapes que l'on peut modifier à volonté. M. Riess en possède trois, qui sont formées simplement par des tubes de 36 millimètres de long sur 11 millimètres de large, et qui sont censés renfermer de l'air à la pression de 3 millimètres. L'électrode pointue est dans tous les trois formée par un fil de platine de $0^{mm},4$ de diamètre, soudé dans un tube à thermomètre dont il affleure seulement l'extrémité; cette extrémité est à $2^{mm},25$ de l'électrode large formée par un fil de platine de 20 à 22 millimètres terminé soit par un disque, soit par un anneau dont le plan est parallèle ou normal au fil. Ces trois soupapes expérimentées, c'est la première qui a donné le meilleur résultat, elle n'a été en erreur qu'une fois sur cinquante-deux; mais il faut reconnaître que leurs indications ne sont pas aussi sûres que celles de la soupape normale.

Explication du jeu de la soupape.

La décharge explosive n'a jamais lieu sans être précédée dans tous les cas d'une autre espèce de décharge. M. Riess croit l'avoir

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV, p. 482.

démontré pour les liquides et l'avoir rendu très-vraisemblable pour les gaz. Avant qu'une étincelle traverse l'air, on voit apparaître sur l'une des électrodes ou sur toutes les deux la *lueur* signalée par Faraday [1], indice de l'électrisation de l'air. Avant le passage d'un courant simple, cette lueur se forme sur les électrodes et électrise l'air ambiant, de sorte que l'électricité du courant a d'abord à traverser autour de chaque pôle une couche d'air électrisée dans le même sens, et qui la repousse. Mais si, avant que la décharge ait lieu, un second courant est lancé en sens contraire entre les mêmes électrodes, l'électricité s'en échappera plus facilement, parce qu'elle rencontrera autour de chaque pôle une couche d'air électrisé en sens contraire et qui l'attirera.

Il est reconnu depuis longtemps que dans le vide la lueur négative se produit plus facilement que la positive sur les grandes surfaces. Dans la soupape électrique, le disque, qui est alternativement positif et négatif, ne se recouvrira donc que d'une lueur négative seulement, tandis que la pointe, à cause de ses faibles dimensions, sera indifféremment positive ou négative. Mais, quand même elle serait négative, la masse d'air électrisée serait faible : c'est donc uniquement le disque qui sera entouré d'une couche d'air négatif de quelque importance : il en résultera une répulsion pour le fluide négatif, une attraction pour le positif, et par conséquent une plus grande facilité de passage pour les courants qui vont du disque à la pointe.

Jeu de soupape des flammes et de la lampe sans flamme.

Mettons sur le trajet du courant induit par la batterie, un bec Bunsen, l'un des bouts du fil induit attaché à la base du bec, et l'autre terminé par un fil de platine plongeant verticalement dans la flamme : la flamme agit comme une mauvaise soupape. Elle ne laisse passer que le courant direct ou de même sens que le courant inducteur, mais avec une intensité beaucoup plus grande lorsque ce courant est descendant dans la flamme que lorsqu'il est ascendant : le galvanomètre donne une déviation trois fois plus grande dans le premier cas que dans le second.

La flamme du gaz, de l'alcool, et la colonne de vapeur qui s'élève

---

[1] *Recherches expérimentales*, 1526-1535.

au-dessus de la lampe sans flamme agissent de la même manière. Ces expériences sont d'accord avec celle d'Andrews et en désaccord avec celle d'Erman, que nous avons rapportée au commencement. Ce désaccord n'a rien d'étonnant, puisque nous opérons sur un circuit continu, tandis qu'Erman faisait une expérience d'électrostatique dans laquelle il n'y avait pas de circuit proprement dit.

9. **Sur la conductibilité électrique des gaz; par M. W. Hittorf** (1).

§ 1.

Nous ne savons rien sur la manière dont le courant se propage dans les gaz, et l'on peut dire que l'étincelle est à la fois le phénomène électrique le plus anciennement et le plus mal connu.

Les expériences de M. Hittorff ont été faites par les procédés ordinaires. La décharge d'une bobine de Ruhmkorff passait dans des tubes dans lesquels on avait fait le vide à l'aide de la pompe à mercure de Geissler. A ces tubes étaient soudés de petits tubes capillaires, dans lesquels on mastiquait les fils métalliques servant d'électrodes, disposition qui permettait de les changer à volonté. Le plus souvent les fils étaient en aluminium, métal préféré par Geissler au platine, parce qu'il ne noircit pas, en se vaporisant, la portion du tube qui entoure le pôle négatif. Dans la description des expériences je trouve encore quelques autres particularités bonnes à noter : c'est que d'abord l'acide sulfurique est un absorbant de l'humidité très-imparfait; c'est, en second lieu, que le mercure de la pompe de Geissler donne des vapeurs appréciables : une surface d'argent en absorbe $\frac{1}{4}$ de milligramme par jour et par centimètre carré. Enfin, dans l'interrupteur de Foucault, il convient de remplacer l'alcool ordinaire par l'alcool amylique, beaucoup plus fixe : cette substitution a été faite déjà, à ma connaissance, par plusieurs expérimentateurs.

§ 2.

C'est Faraday qui le premier a décrit les apparences singulières que présente l'étincelle électrique dans les gaz raréfiés, les auréoles différentes qui entourent les deux pôles, ainsi que la décharge

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 1-31 et 197-235.

obscure près du pôle négatif [1]. Quoique, depuis l'invention de la bobine de Ruhmkorff, ces phénomènes, d'abord méconnus, soient devenus vulgaires, cependant nous manquons encore en France de mots pour les caractériser. Je ne sais comment rendre le mot *Glimme,* et je propose de le traduire par *lueur* ou *auréole,* et de désigner ainsi la couche lumineuse qui recouvre les électrodes dans les tubes de Geissler.

Aucun milieu ne convient mieux à l'observation de ces lueurs que l'air ou plutôt l'azote, qui dans l'air conduit principalement l'électricité (car le spectre de l'air est le même que celui de l'azote). La lueur positive et la lueur négative sont de couleurs différentes : la première est orangée et la seconde bleue, tandis que dans le reste du tube la teinte est uniforme.

La lueur négative dans l'air se distingue encore de la positive par une autre propriété : elle communique seule de la fluorescence au verre qui l'entoure et qui devient jaune verdâtre si c'est du verre ordinaire, et bleu si c'est du cristal à base de plomb.

Quand la pression est inférieure à 2 millimètres, la lueur bleue non-seulement recouvre l'électrode négative, mais s'étend dans l'espace environnant, et cela d'autant plus que la surface de l'électrode est plus petite. Quand le fil négatif est coupé ras dans le tube, de sorte que sa surface libre se réduise à sa section, la lueur négative forme une belle demi-sphère bleue, dont le rayon augmente rapidement avec le degré de raréfaction. Elle peut alors s'étendre jusqu'à l'étincelle proprement dite et faire disparaître l'espace obscur qui les séparait.

La lueur négative est formée de rayons rectilignes, car un corps solide quelconque, isolant ou conducteur, l'interrompt sans l'infléchir, et porte ombre sur les parois du tube. Sa direction est indépendante de la position de l'électrode positive. Ainsi, quand l'électrode négative est dirigée en sens contraire de la première, la lueur bleue ne se recourbe pas pour se tourner vers le pôle positif. Il n'en est pas de même de la lumière positive qui se dirige toujours vers le pôle négatif.

Les deux auréoles sont formées de couches concentriques aux

---

[1] *Recherches expérimentales,* 13e série ; 1838.

électrodes qui les émettent, et qui se distinguent par leur éclat. Mais, tandis que la lueur positive a une composition très-variable suivant les circonstances, la lueur négative se montre toujours formée de trois couches, qui se distinguent par leur éclat croissant à partir du centre.

§ 3.

« La lueur est évidemment le moyen par lequel s'effectue le passage du courant des particules gazeuses aux particules solides ou liquides de l'électrode négative. » C'est l'indice d'une résistance au passage que je n'ai pas de peine à admettre; M. Hittorff va plus loin : il cherche à mesurer cette résistance, mais j'ai le regret de ne pas comprendre cette partie de son Mémoire. Je dois donc renoncer à rendre compte des procédés de mesure employés par l'auteur, et je me contenterai de citer sa conclusion : c'est que la résistance de l'électrope négative est prépondérante; voici les faits sur lesquels il s'appuie pour le démontrer.

On a deux tubes égaux renfermant des électrodes dont les extrémités sont à la même distance, mais dans l'un l'électrode négative est plus grande que dans l'autre : le courant est aussi plus intense dans le premier que dans le second.

Si dans un même tube dont les électrodes sont inégales on fait passer successivement le courant en deux sens opposés, on trouve qu'il est bien plus fort quand l'électrode la plus grande est le pôle négatif que dans le cas contraire.

En faisant passer le courant dans deux tubes dont les fils négatifs sont égaux, mais séparés des fils positifs par des distances différentes, cette distance étant douze fois plus grande dans l'un des tubes que dans l'autre, on trouve que le courant provenant d'une même décharge a dans ces tubes des intensités qui sont d'abord très-différentes lorsque la tension des gaz est notable, mais qui tendent à devenir égales lorsque la pression du gaz diminue, de telle sorte que l'intensité est la même avec l'hydrogène pour des tensions inférieures à $\frac{1}{2}$ millimètre.

On obtient le même résultat avec un tube bifurqué dont les deux branches portent des électrodes négatives qui sont à des distances très-différentes du pôle positif (dans le rapport de 4 à 1) : pour les très-faibles pressions les deux courants sont identiques.

L'ensemble des expériences prouve que le maximum de conductibilité d'un gaz ne dépend pas seulement de la pression, mais que les dimensions du tube et de l'électrode négative ont aussi une grande influence. C'est ce qui résulte également du Mémoire de M. Schultz, analysé dans la *Revue* précédente [1].

Dans un tube large, à hydrogène, dont le fil négatif est long, l'intensité reste constante pour les pressions comprises entre 3 et $\frac{1}{3}$ de millimètre, mais en même temps on voit la lueur s'étendre de plus en plus sur l'électrode négative, et compenser par son augmentation de surface l'augmentation de résistance provenant de la raréfaction. Nous voilà loin par conséquent de la production d'un vide parfaitement isolant, dans un espace indéfini, et il semble que ce vide ne puisse jamais être réalisé.

§ 4.

La lueur bleue ne peut se répandre sur l'électrode négative que si son extrémité est libre dans un espace suffisamment étendu : MM. Sinsteden et Gassiot avaient déjà observé qu'on la fait disparaître en entourant le fil négatif d'un tube ouvert.

Quand le diamètre du tube est inférieur à 4 centimètres, la lueur entoure l'électrode négative sur une longueur qui croît avec la raréfaction du gaz jusqu'à une certaine limite, et cette limite est d'autant plus vite atteinte que le tube est plus étroit. Si l'on continue alors à faire le vide, la lueur négative diminue de longueur, il arrive un moment où elle ne part plus que de l'extrémité du fil, et enfin elle finit par disparaître sur l'électrode. L'auteur décrit et figure un tube semblable d'un diamètre moindre que 25 millimètres. Le fil négatif est sombre : à une certaine distance de son extrémité, la lueur bleue forme une calotte sphérique dont la convexité est tournée vers le pôle positif et de laquelle s'échappent des rayons qui s'étendent jusque sur le fond du tube, en entourant le fil positif sans le toucher. Tout le tube frappé par la lueur négative sur une longueur de 30 centimètres présente une belle fluorescence jaune-verdâtre. La lumière positive a disparu.

Dans ces tubes les fils qui servent d'électrodes ne doivent plus être mastiqués, parce que le mastic échauffé par le courant laisse

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVI, p. 479.

échapper les gaz. Il faut employer des fils de platine soudés dans des tubes de verre très-fusible, parce que sans cela la soudure n'est pas complète, et les stries qui restent autour du métal laissent échapper les gaz. Les fils de platine sont soudés à des tubes capillaires de cristal, et ces tubes eux-mêmes sont ensuite soudés aux extrémités des tubes, qui sont en verre de Thuringe. Il est très-important de faire disparaître auparavant, par un ramollissement prolongé, les stries que présentent toujours ces tubes au sortir de la fabrique : ces stries contiennent de l'air qui, pendant les décharges, est traversé par des courants induits souvent assez forts pour percer les tubes.

D'après ce qu'on a vu dans le paragraphe précédent, lorsque la lueur négative est réduite à de faibles dimensions, la résistance des tubes est énorme, et indépendante de la distance des électrodes. En réalité ces tubes offrent des tensions électriques considérables et donnent de longues étincelles, même quand les électrodes sont presque au contact dans leur intérieur.

J'ai réclamé pour Masson la découverte de la non-conductibilité du vide pour l'électricité [1] : mais il faut reconnaître que c'est M. Hittorf qui nous a permis de démontrer ce principe dans l'enseignement en nous fournissant les tubes qui servent à répéter l'ancienne expérience de Masson. Il a communiqué ces tubes, dans l'automne de 1865, à M. Geissler qui, depuis, les a répandus dans les cabinets de Physique. L'auteur entre ici dans les détails de leur fabrication.

Ses tubes ont de 5 à 6 centimètres de longueur : les électrodes en platine se prolongent dans l'intérieur, et sont séparées par une distance très-petite, moindre qu'un millimètre. L'air de ces tubes est desséché au moyen de l'acide phosphorique fraîchement préparé ; après qu'on y a fait le vide, on les laisse longtemps en communication avec la pompe, pour que l'acide phosphorique ait le temps d'agir, et, pour obtenir la plus grande raréfaction possible, on les chauffe soit dans la vapeur de soufre (447 degrés), soit dans la vapeur de phosphure de soufre (530 degrés). Tous les tubes ne réussissent pas également bien, mais l'auteur en a eu

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 486.

plusieurs qui, avec un diamètre de 15 millimètres, arrêtaient la décharge de sa grande bobine, dont les étincelles ont 16 centimètres de longueur dans l'air. Dans ce cas, la décharge passe dans l'air et non dans les tubes, et, pour l'éviter, il faut les placer dans un autre tube plus grand rempli d'essence de térébenthine.

L'influence des petits diamètres étant mise en évidence par les faits précédents, M. Hittorff l'a soumise à une analyse expérimentale très-variée, et comme il ne peut plus se servir du galvanomètre lorsque le vide est poussé trop loin, il mesure la résistance de ses tubes avec un micromètre à étincelles dans lequel il dérive le courant, et dont il écarte les boules jusqu'à ce que la décharge ne passe plus dans le tube. La distance des boules mesure alors la résistance que le tube offre au passage de l'électricité.

Voici d'abord un réservoir qui a la forme d'un ballon terminé par un col allongé. Une des électrodes est dans l'axe du col, et l'autre est placée vis-à-vis dans le fond du ballon : si l'électrode renfermée dans le col est négative, la résistance est vingt fois plus grande que lorsqu'elle est positive.

Si l'électrode négative part du fond du ballon pour se terminer dans le col, la résistance est la même que si le réservoir était un tube étroit, et cependant la lueur négative a de la place pour s'étaler ; mais comme elle prend naissance à l'extrémité libre du fil et que cette extrémité est dans un tube étroit, la lueur ne peut pas se produire.

Parmi le grand nombre d'appareils employés par M. Hittorff, en voici un qui démontre bien l'influence du diamètre des tubes qui entourent les électrodes (*fig.* 1).

Fig. 1.

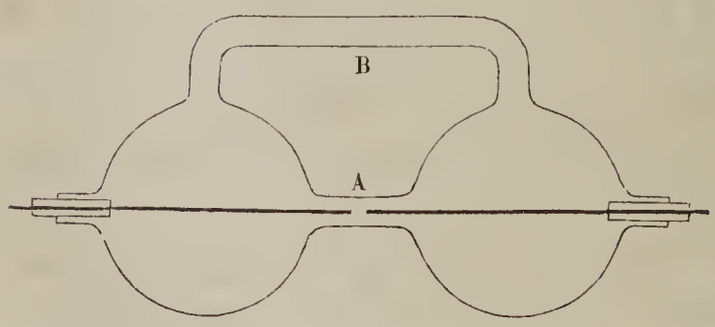
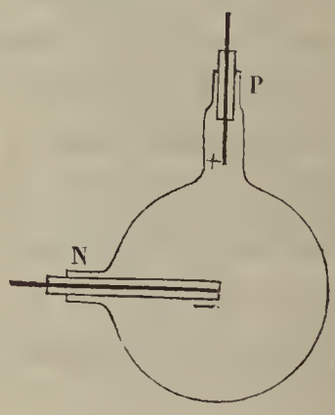


Fig. 2.



Quand on fait un vide progressif dans cet appareil, on voit

d'abord l'étincelle passer uniquement en A, où la distance des électrodes n'est que de 1 millimètre ; puis elle se partage entre les deux tubes A et B ; et enfin, lorsque le vide est complet, la décharge fait un détour et ne passe plus que dans le long tube recourbé B.

L'électrode négative repousse la lumière positive : on peut le démontrer par plusieurs expériences. On fait passer la décharge dans un ballon au moyen de deux électrodes parallèles et placées l'une à côté de l'autre à une distance de 4 millimètres; la lueur négative remplit le ballon et lui communique une belle fluorescence vert-jaunâtre. La lumière positive, au lieu de franchir le petit espace qui sépare les deux électrodes, se dirige de l'autre côté.

§ 5.

Les expériences du paragraphe précédent nous portent à admettre que, dans l'espace qui entoure le pôle négatif, la propagation de l'électricité se fait d'une manière toute spéciale. Et en effet les rayons de la lumière négative se comportent sous l'action des aimants comme des courants simples marchant vers cette électrode, autour de laquelle ils peuvent se mouvoir librement. La lumière positive ne fait que rattacher ces courants au pôle positif; elle se comporte donc comme un courant fixé par ses extrémités.

La lueur négative suit la loi de Laplace relative à l'action des pôles magnétiques sur les éléments de courant. C'est ainsi que, suivant M. Hittorf, s'expliqueraient les phénomènes curieux étudiés autrefois par M. Plucker, et qui résultent de l'action des aimants sur l'étincelle électrique. Il faut, pour répéter ces expériences, un fort électro-aimant et des réservoirs de forme convenable, tels que celui de la *fig.* 2, dans lesquels la pression soit de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{8}$ de millimètre.

L'auteur représente ce réservoir dans diverses positions par rapport à l'électro-aimant. En général le plan PN des électrodes est parallèle à la face polaire de l'aimant, c'est-à-dire horizontal : on voit la lueur qui s'échappe de l'électrode négative prendre diverses directions suivant la position du pôle; le plus souvent elle se forme en spirale, mais alors il est difficile de comprendre comment cette spirale se rattache aux lois d'Ampère. Il est un cas

cependant où l'expérience donne des résultats très-simples: c'est celui où l'électro-aimant porte des armatures entre lesquelles repose, en s'appuyant sur leurs bords, le réservoir sphérique; l'électrode négative étant équatoriale, on voit alors la lumière former un arc délié qui s'appuie sur les pôles et passe par l'extrémité de l'électrode, marquant ainsi par un trait lumineux la trajectoire d'une courbe magnétique.

§ 6.

En admettant avec l'auteur que les actions électromagnétiques nous démontrent que la lueur négative est composée de courants simples qui se dirigent en ligne droite vers le pôle négatif, on est forcé de reconnaître que la propagation de l'électricité dans les gaz se fait de deux manières différentes : l'une, qui est particulière à la lumière positive, est analogue à la propagation de l'électricité dans les métaux et les électrolytes; l'autre au contraire, qui forme la lueur négative, est exclusivement propre aux gaz. Dans ce second mode, les particules de la surface négative sont les points de départ d'un mouvement qui se propage également dans tous les sens, à la manière du mouvement ondulatoire. Ce double mode de propagation aurait besoin d'être soumis aux expériences les plus variées : rien ne serait plus propre à nous faire connaître la véritable nature du mouvement électrique. Il n'est pas impossible que, pour l'électricité comme pour la chaleur, ce soit l'étude des gaz qui nous éclaire sur la vraie nature des phénomènes et nous aide à débarrasser la Physique moderne des derniers impondérables, les fluides électriques.

La décharge de la bobine d'induction n'est pas le procédé le plus convenable pour mesurer la résistance des gaz, parce que cette résistance varie rapidement avec la température, et que la température produite par l'étincelle est elle-même variable. Il est préférable de produire artificiellement l'échauffement des gaz, c'est-à-dire de faire passer le courant de la pile à travers un gaz échauffé, une flamme par exemple.

Les premières expériences sur la conductibilité des flammes remontent au commencement du siècle et sont dues à P. Erman [1],

---

[1] *Annales de Gilbert*, t. XI, p. 150; 1802; et t. XXII, p. 14; 1806.

qui a découvert ce qu'on appelle l'*unipolarité de la flamme*. Quand on fait communiquer les deux pôles d'une pile avec des électroscopes, ceux-ci indiquent les charges, lorsque les deux fils polaires sont plongés dans la flamme d'une lampe à alcool isolée; mais, si cette lampe est en communication avec le sol, le pôle positif est complétement déchargé, tandis que la charge du pôle négatif est augmentée. C'est ce qu'on exprime en disant que la flamme de l'alcool est *unipolaire positive;* il en est de même de la plupart des flammes, excepté peut-être celle du phosphore qui paraît être unipolaire négative, et celle du soufre qui n'est pas conductrice.

Ces résultats ont été confirmés par plusieurs expérimentateurs, et notamment par Hankel [1]. En faisant passer le courant de la pile dans une flamme au moyen d'électrodes différentes, formées par un fil et une lame de platine, le galvanomètre indiquait une déviation quatre-vingt-huit fois plus grande lorsque le courant allait du fil à la lame que lorsque la lame était positive.

Il y a donc au pôle négatif une résistance au passage analogue à celle que M. Hittorf a constatée si souvent dans ses recherches, et c'est là ce qui l'a conduit à répéter les expériences sur les flammes. Il s'est servi simplement d'un brûleur de Bunzen.

Il est facile de montrer combien la conductibilité des gaz augmente avec la température : si la flamme est alimentée par l'oxygène, le courant produit une déviation vingt-quatre fois plus forte que si elle est alimentée par l'air.

Il est facile de montrer aussi la résistance caractéristique du pôle négatif. Quand le fil négatif est immobile dans la flamme, on peut déplacer le fil positif sans que le courant change, quoique ce fil soit alors soumis à des températures différentes; il suffit au contraire de porter le fil négatif dans une partie plus chaude de la flamme pour diminuer la résistance et augmenter le courant.

La résistance de la flamme est vraisemblablement en raison inverse de la surface de l'électrode négative.

Les gaz du brûleur Bunzen offrent une très-grande résistance au courant électrique : il y a des vapeurs qui, à la même tempé-

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CVIII, p. 146; 1859.

rature, conduisent beaucoup mieux : telles sont d'abord la vapeur de potassium et ensuite celle de sodium. Ces vapeurs se forment quand on introduit dans la flamme du brûleur les sels de ces métaux, ainsi qu'on peut le constater au spectroscope. L'introduction de la vapeur de potassium dans la flamme peut rendre la déviation du galvanomètre trente fois plus grande ; mais ici se manifeste encore l'influence prépondérante du pôle négatif.

Si l'on fait passer le courant dans la flamme par deux fils de platine placés l'un au-dessus de l'autre, l'inférieur nu et le supérieur portant une perle de carbonate de potasse, et si le fil nu est négatif, l'influence de la vapeur est insensible, tandis que le courant est prodigieusement augmenté, si le pôle négatif est au fil qui porte le sel. On voit encore ici comme précédemment que, parmi les résistances des diverses parties de la flamme, c'est celle du pôle négatif qui l'emporte sur toutes les autres, de sorte que, tant qu'elle n'est pas changée, les modifications que l'on peut apporter au reste du système n'ont que peu d'influence.

Quand la flamme est rendue conductrice par la vapeur de potassium, l'intensité du courant varie avec la distance des électrodes, et elle est à peu près indépendante du sens lorsque les électrodes ont des surfaces différentes. Mais la résistance d'une pareille flamme peut être difficilement mesurée, parce que la perle saline qui colore la flamme est le siége d'une force électromotrice considérable et qui peut être supérieure à celle d'un élément Daniell.

M. Becquerel [1] et après lui M. Hankel avaient déjà remarqué que la résistance des gaz varie avec la force électromotrice de la pile qui produit le courant. On le constate facilement avec le brûleur Bunzen. Cet effet est dû à la résistance propre de l'espace qui entoure l'électrode négative, car si cet espace est rendu conducteur par des vapeurs de potassium, l'intensité du courant est à peu près proportionnelle au nombre des éléments de la pile.

Il est probable que l'électrode négative n'est pas seulement le siége d'une resistance propre, mais qu'elle est aussi la source d'une force électromotrice contraire qui diminue le courant.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIX, p. 371 (1853).

10. Sur la construction des galvanomètres propres à la mesure des décharges électriques et sur le passage des extracourants à travers l'étincelle; par M. E. Edlund (1).

Nous avons analysé dans notre dernière *Revue* un Mémoire du même auteur sur la forme électromotrice de l'étincelle électrique (2). Dans ce travail, la décharge électrique était mesurée à l'aide d'un galvanomètre qui était construit de la manière suivante :

Le fil était de cuivre de 1 millimètre de diamètre, isolé par 2 millimètres de gutta-percha, ce qui lui donnait une épaisseur totale de 5 millimètres. Ce fil faisait quarante tours sur un cadre d'acajou, portant une ouverture de 50 millimètres de long sur 30 millimètres de haut, dans laquelle se mouvait une aiguille aimantée de 42 millimètres. Cette aiguille était suspendue par un fil de cocon qui portait en outre, au-dessus du cadre, un petit miroir de verre argenté, pour la lecture des déviations. Le tout était placé sous une cloche de verre.

Cet instrument est loin d'être parfait. Quand il a livré passage à une décharge électrique, il arrive souvent que la position d'équilibre de l'aiguille est modifiée, et même d'une manière permanente.

La première idée qui vient naturellement à l'esprit est d'attribuer ce changement à une altération du magnétisme de l'aiguille par la décharge, et comme cette altération est plus sensible sur deux aiguilles que sur une seule, il convient de rejeter les systèmes astatiques. Selon M. Riess, on préserve efficacement le magnétisme de l'aiguille en l'entourant d'une douille épaisse de cuivre, qui peut en même temps servir d'amortisseur.

Mais il est facile de prouver que l'action électromagnétique n'est ni la seule ni la principale cause du déplacement du zéro; car on observe encore ce déplacement en substituant à l'aiguille aimantée une aiguille en laiton, et on peut s'assurer qu'après la décharge le miroir en verre est électrisé. Ainsi, la cause de la

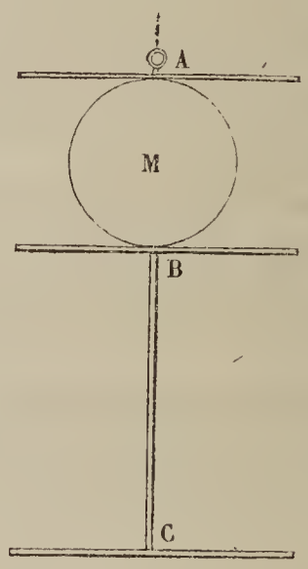
(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 337-352, et *Archives de Genève*, t. XXXV, p. 130.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 481.

modification de la position d'équilibre réside dans l'influence électroscopique exercée par la partie fixe sur la partie mobile de l'instrument. Cette influence disparaîtrait si la partie mobile était conductrice et avait la forme d'un solide de révolution autour de l'axe de suspension, car alors l'action électrique pourrait bien déplacer son centre de gravité; mais, par raison de symétrie, elle ne pourrait, dans aucun cas, lui imprimer un mouvement de rotation.

Pour se rapprocher autant que possible de cet idéal, M. Edlund a d'abord remplacé le miroir de verre par un miroir d'argent, plan et d'un diamètre de 30 millimètres. Il a fixé ce miroir M entre deux disques horizontaux, en métal mince, de 50 millimètres de diamètre, A et B (*fig.* 3).

Fig. 3.



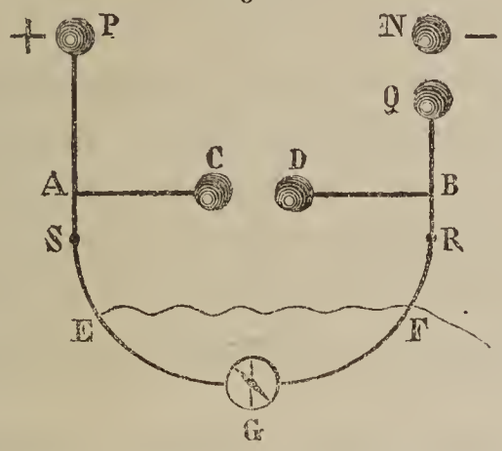
Au disque inférieur était attachée une tige de cuivre qui traversait le cadre du multiplicateur et se terminait, dans son intérieur, à un troisième disque de cuivre C dans lequel était incrustée et soudée l'aiguille aimantée. Tout ce système, parfaitement centré, était suspendu en A à un fil de cocon.

L'expérience a montré que cette disposition présente un avantage bien réel sur la précédente. Je reproduis ici la figure du premier Mémoire de M. Edlund (*fig.* 4).

On se rappelle que P et N sont les deux boules polaires qui terminent les peignes de la machine de Holtz; les étincelles passent en NQ et en CD et le galvanomètre G devait être protégé

contre l'action électroscopique par le fil de dérivation EF qui ne laissait passer en G qu'une faible partie de la décharge. Avec la nouvelle suspension, le fil EF peut être supprimé sans inconvé-

Fig. 4.



nient, le galvanomètre revient parfaitement au zéro. M. Edlund a pu alors employer son nouvel appareil à l'étude d'une nouvelle question fort intéressante, celle des extracourants produits par la décharge électrique.

Ces extracourants se manifestent dans tout circuit qui offre à un endroit deux branches dont l'une est longue et contournée en spirale. Le courant, qui se partage dans ce cas entre les deux branches, produit dans la spirale, au moment où il commence et au moment où il finit, un extracourant qui se décharge par l'autre branche. Cet extracourant est *inverse* ou *direct* suivant que le courant principal commence ou finit. Dans le cas d'une décharge électrique, ces deux extracourants se succèdent à des intervalles très-rapprochés et les expériences suivantes démontrent que l'étincelle est une excellente soupape électrique pour les séparer.

Dans la *fig.* 4, P et N désignent le pôle positif et le pôle négatif de l'électromoteur, qui est ici une machine de Holtz : NQ est l'interrupteur où se produit la décharge. Le courant parti de P se bifurque en A, entre les deux branches ACDB et AGB. Le galvanomètre G contient une bobine qui donne lieu à des extracourants, mais ces extracourants n'ont pas eu d'influence sur les premières expériences de M. Edlund, parce qu'ils se déchargeaient par le pont EF. Enlevons maintenant ce pont, et intercalons une bobine identique à celle du galvanomètre, sur l'une des deux

branches de dérivation, soit en AGB, soit en ACDB. La résistance de cette bobine diminuera un peu le courant, mais nous pourrons, à l'aide d'un rhéostat formé par un fil de maillechort isolé, compenser cet excès de résistance, de manière à ne pas être obligé d'en tenir compte. Or nous trouverons toujours ce résultat général, c'est que la présence de la bobine diminue la déviation du galvanomètre et la réduit à peu près à moitié ou aux deux tiers de la déviation qu'on observe quand cette bobine est enlevée. Il faut donc que l'un des deux extracourants soit arrêté, car sans cela ces deux courants, qui sont égaux et de sens contraire, seraient sans effet sur le galvanomètre. Voyons quelle est la conséquence de ce fait.

Premier cas. — La bobine est sur la branche AGB, par exemple entre R, entre G et B. — Au moment où l'étincelle *commence* en QN et en CD, l'extracourant est *inverse* ; il va de R en G en diminuant la déviation du galvanomètre, puis il revient en A et traverse l'interrupteur CD dans le même sens que l'étincelle. — Un instant après, l'étincelle *finit* et il se produit dans la bobine un extracourant *direct* : celui-ci tend à aller de R en B, et, s'il pouvait franchir l'intervalle CD, il irait de C en A et de A en G, détruisant ainsi l'effet du premier. L'expérience prouve qu'il n'en est rien. Donc le seul extracourant qui ait traversé l'étincelle est celui qui a marché dans le même sens qu'elle, c'est-à-dire de C en D.

Il est clair que la même chose aurait lieu si la bobine, au lieu d'être en R, était en S.

Deuxième cas. — La bobine est sur la branche AB, par exemple entre B et D. — Au moment où l'étincelle *commence*, la bobine est le siége d'un extracourant *inverse* qui, s'il pouvait traverser CD, irait de A en G augmenter l'effet du courant principal; mais l'expérience prouve que cela n'a pas lieu. — Quand l'étincelle *finit*, l'extracourant est *direct*, il va de B en G, diminue la déviation du galvanomètre, revient de G en A et traverse CD dans le même sens que l'étincelle.

Ainsi l'étincelle CD forme soupape: elle laisse passer tantôt l'un, tantôt l'autre des extracourants, mais toujours celui qui marche dans le même sens qu'elle, ou de C en D.

Il est évident que les extracourants qui se produisent dans la bobine même du galvanomètre diminuent aussi la déviation de l'aiguille aimantée. L'auteur le démontre par une troisième expérience qui offre moins d'intérêt que les précédentes.

11. Phosphorescence de gaz raréfiés après le passage de la décharge électrique; par M. E. Sarrasin [1].

La phosphorescence des gaz a été observée pour la première fois par M. E. Becquerel dans des tubes de Geissler qui contenaient probablement de l'oxygène et de l'acide sulfurique [2].

M. Becquerel attribua ce phénomène à l'oxygène pur ou combiné.

M. Morren ne fut point de cet avis. Il nia que l'oxygène seul pût donner la phosphorescence; il prétendit que le phénomène exigeait, pour se produire, que d'autres gaz, et en particulier l'azote, fussent mélangés à l'oxygène.

Mais ces deux physiciens sont d'accord pour attribuer une action prépondérante à l'oxygène et à sa facilité de combinaison. De là à voir dans le phénomène une réaction chimique qui fût la conséquence directe des propriétés bien connues de l'oxygène, il n'y avait pas loin, et c'est là ce qu'a voulu prouver M. Sarrazin dans le travail qu'il vient de faire dans le laboratoire de M. de la Rive.

Les expériences ont été faites dans une grande cloche servant de récipient à une bonne machine pneumatique ordinaire. Toutes les précautions étaient prises pour avoir des gaz purs et secs.

L'oxygène pur est phosphorescent. L'effet maximum a lieu à la pression de 2 millimètres; il est dû à la présence de l'ozone, car il s'affaiblit et disparaît quand on absorbe l'ozone par de la poudre d'argent.

Aucun autre gaz simple ne possède la même propriété. On ne la rencontre non plus dans aucun gaz composé ne renfermant pas d'oxygène à l'état de combinaison : l'air même en est dé-

---

(1) *Archives de Genève*, t. XXXIV, p. 243-254.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLVIII, p. 404; 1859.

pourvu. En revanche, les composés oxygénés sont tous phosphorescents et quelques-uns à un très-haut degré. Les plus remarquables sous ce rapport sont l'acide sulfurique et le protoxyde d'azote.

Les vapeurs d'acide sulfurique communiquent la phosphorescence à tous les gaz, même à ceux qui ne contiennent pas d'oxygène. La poudre d'argent détruit encore la phosphorescence, ce qui prouve que les vapeurs acides sont décomposées.

Le protoxyde d'azote est le gaz le plus curieux entre tous ceux qui ont été étudiés, et cela tant au point de vue de l'apparence de l'étincelle, qu'au point de vue de la phosphorescence très-intense qu'il donne, et qui est encore augmentée par la présence de l'acide sulfurique.

(Le lecteur qui veut être au courant de cette question devra lire encore les deux Notes que M. Morren a publiées dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, le 3 et le 31 mai, et dans lesquelles il maintient la non-phosphorescence de l'oxygène pur.)

12. **Phénomènes électriques singuliers; par M. Poggendorff** (1).

Si l'on conduit le courant d'une machine de Holtz sur une seconde machine au repos, et que l'on mette celle-ci en mouvement, elle entre également en activité, et l'on peut à volonté la faire agir dans le même sens ou en sens contraire de la première.

Si elles agissent dans le même sens, les conducteurs ne présentent rien de particulier. Les électricités contraires s'échappent des peignes qui les terminent, le courant circule simplement entre les deux machines.

Il en est tout autrement si les machines agissent en sens contraire. On reconnaît, à la simple inspection des conducteurs dans l'obscurité, que de leurs extrémités s'échappent des électricités de même nom, tandis qu'au milieu les électricités sont de noms contraires. L'un des conducteurs dégage, sur les deux peignes qui le terminent, du fluide positif, tandis qu'au milieu l'électricité est

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 174-176.

négative; le second conducteur est négatif à ses deux extrémités et positif en son milieu.

Il en résulte qu'il n'y a aucun courant dans chacun d'eux; et en effet, si l'on en sépare les deux parties pour intercaler entre elles un tube de Geissler, ce tube reste obscur, pourvu que les deux machines soient d'égale force.

Cette distribution anormale et jusqu'ici inconnue de l'électricité peut conduire à une application intéressante : à l'aide des conducteurs mobiles ou des excitateurs, on peut jeter un pont entre les deux conducteurs, et on obtient alors dans ce pont un courant égal à la somme des courants des deux machines. Il serait même facile de construire une machine qui fournirait immédiatement ce double courant.

M. Poggendorff se contente d'annoncer briévement ces phénomènes dont il compte faire plus tard une étude complète.

13. Dernières modifications apportées par M. Holtz à ses machines [1].

M. Holtz se proposait de publier un article sur ces modifications et les figures étaient déjà gravées, lorsqu'il a été frappé de paralysie. A sa prière, M. Poggendorff publia ces figures en les accompagnant de quelques mots d'explication.

La première figure représente la machine ordinaire à deux fenêtres. Seulement les armatures en papier sont très-grandes, chacune d'elles embrasse, avec la fenêtre, un arc de près de 90 degrés. Devant l'un de ses bords, près de la pointe, se trouvent les peignes fixes; vers l'autre bord, se placent à volonté deux peignes fixés à l'extrémité d'une tige mobile autour de l'axe de rotation, disposition qui a pour but d'empêcher la machine de se décharger. Les peignes fixes sont portés chacun sur une colonne isolée qui peut se déplacer et s'enlever à volonté, quand on veut nettoyer les plateaux. Le plateau mobile est nu, le plateau fixe est faiblement verni. Ces machines, telles qu'on les construit à Berlin, avec les bouteilles de Leyde à verre épais qu'on y joint, donnent

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 171-173.

des étincelles qui ont une longueur égale au rayon du plateau, 8 pouces ou 216 millimètres.

La deuxième figure représente la seconde machine de Holtz, à deux plateaux tournants et sans fenêtres. Elle a été décrite dans notre première *Revue* (1). A cette époque, elle était horizontale; maintenant les deux plateaux tournent verticalement. Un double peigne porté sur une tige mobile autour de l'axe de rotation court également devant le premier plateau. Arrêté à 45 degrés des peignes fixes, il a pour mission de conserver la charge de la machine.

M. Winter, constructeur à Vienne, annonce qu'on peut employer des plateaux de verre épais, ce qui permet de leur donner de grandes dimensions. Le fait était déjà connu de M. Holtz, mais il trouve les grandes machines plus embarrassantes qu'avantageuses.

14. Sur de nouvelles figures électriques; par M. A. Kundt (2).

On connaît les figures de Lichtemberg formées par l'adhérence des poudres aux corps isolants électrisés, tels que les gâteaux de résine. M. Kundt en fait connaître de nouvelles qui résultent de l'adhérence des poudres aux corps conducteurs. Il les produit de la manière suivante :

Une plaque métallique saupoudrée de lycopode étant électrisée positivement, on en approche normalement un conducteur terminé ou par une boule ou par une pointe et communiquant avec le sol ou une source négative. Il part une étincelle plus ou moins forte, et, après l'étincelle, si l'on souffle doucement sur la poudre de lycopode, en voit qu'elle reste adhérente sur toute la surface d'un cercle nettement terminé, dont le diamètre, très-variable, est d'autant plus grand que les dimensions de l'extrémité de l'excitateur sont plus petites. Dans les expériences de l'auteur, ce diamètre a varié de 10 à 200 millimètres suivant qu'on déchargeait le disque avec une grosse boule ou avec une pointe.

Quand la plaque est électrisée négativement, on n'observe rien de semblable, au moins dans la plupart des cas. Les deux élec-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIII, p. 441.
(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 612-618.

tricités se distinguent donc encore ici d'une manière très-nette, mais qui n'a pas de rapport avec les différences caractéristiques qu'elles présentent dans l'expérience de Lichtemberg.

15. **Notes pour servir à l'histoire du magnétisme et de l'électricité; par M. Burckhardt** (1).

Dans la dernière *Revue*, j'ai cité un Mémoire de M. Külp sur le magnétisme, dans lequel cet auteur, avec tous les physiciens, attribue à Haecker la loi que suivent les forces portantes des aimants de poids différents. Or, on trouve dans les *Acta Helvetica*, t. III, p. 233-248 (année 1758), que Daniel Bernoulli a fait sur les aimants en fer à cheval de nombreuses expériences qui l'ont conduit à formuler cette loi que *la force des aimants suit la raison de leurs surfaces ou celle des racines cubiques des carrés de leurs poids*. C'est précisément la loi de Haecker, et il faut par conséquent la restituer à Daniel Bernoulli.

Dans le tome IV, page 214 du même Recueil, on trouve des expériences du docteur Socin, faites avec un électromètre de l'invention de Bernoulli. L'auteur rapporte que cet homme célèbre s'est servi du même instrument pour découvrir la loi des attractions électriques, et qu'il lui a paru que *ces actions s'exerçaient en raison inverse du carré de la distance, lorsque la force électrique reste la même* (1760). Ainsi la loi était connue de D. Bernoulli, mais cela n'enlève rien au mérite de Coulomb, qui l'a établie le premier par des expériences précises.

III. — Galvanisme.

16. **Propriété galvanique du palladium; par M. Poggendorff** (2).

Dans son remarquable travail sur l'hydrogénium, M. Graham rapporte qu'en absorbant de l'hydrogène, le palladium se dilate, et qu'en le dégageant il se contracte un peu plus qu'il ne s'était dilaté d'abord. Cette double propriété peut être mise en évidence dans un cours public par l'expérience suivante.

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 634-635.
(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 483-485.

Une plaque très-mince de palladium, longueur 118 millimètres, largeur 28 millimètres, épaisseur $0^{mm},1$, est employée comme électrode négative dans un voltamètre à eau acidulée et placée à 8 millimètres de l'électrode positive, qui est en platine. On fait passer dans le voltamètre le courant de deux éléments de Grove, et voici ce qu'on observe.

Au bout de peu de minutes, on voit la lame de palladium qui se courbe en s'éloignant de la lame de platine ; au bout d'un quart d'heure environ, cette courbure a atteint son maximum, et alors on voit la lame se redresser peu à peu, puis se courber en sens contraire, pour se rapprocher de la lame de platine qu'elle finit par venir toucher, ce qui met fin à l'expérience.

Ces mouvements doivent être attribués, suivant M. Poggendorff, à ce que les deux faces de la lame de palladium se saturent l'une après l'autre d'hydrogène, et se dilatent par l'absorption de ce gaz, exactement comme cela arrive par les changements de température dans la double lame du thermomètre de Bréguet.

Cette expérience met bien en évidence ce premier point, que le palladium se dilate en absorbant de l'hydrogène. Pour montrer qu'il se contracte en perdant du gaz, on retire la feuille du voltamètre lorsqu'elle a atteint le maximum de sa première courbure; on la lave, on la sèche, et on la chauffe dans une lampe à esprit-de-vin. Dès qu'elle est suffisamment chauffée, elle se courbe en sens opposé avec une rapidité extraordinaire et tellement grande, qu'elle s'enroule sur elle-même.

Ces opérations répétées altèrent les dimensions du palladium d'une manière sensible; l'épaisseur est augmentée, et les autres dimensions sont diminuées. Après avoir servi six fois, la lame de M. Poggendorff avait diminué de 8 millimètres de longueur et de $1^{mm},5$ sur la largeur, tandis que son épaisseur avait augmenté d'un bon dixième de millimètre, le volume de la lame ayant ainsi presque doublé.

Quoique MM. Graham et Wurtz n'aient pas réussi à préparer un hydrure de palladium par des moyens purement chimiques, il paraît s'en former un dans ces circonstances, car l'eau acidulée se colore en brun, sans se troubler et sans former de précipité. Les dissolutions de potasse et d'ammoniaque ne s'altèrent pas,

tandis qu'elles deviennent rouges quand l'électrode négative est en tellure, ainsi que cela résulte d'une observation faite en 1848 par M. Poggendorff.

17. **Sur la résistance galvanique des liquides; par M. Paalzow** (1).

L'auteur s'est proposé de mesurer la résistance des liquides en se mettant à l'abri des causes d'erreur provenant de la polarisation des électrodes et des changements que le courant produit dans les liquides qu'il traverse. La méthode employée est celle du pont de Wheatstone. Les résistances sont rapportées à celle du mercure prise pour unité.

Il a opéré sur les acides sulfurique et chlorhydrique, et sur les sulfates de zinc, de cuivre et de magnésie.

Il a d'abord cherché l'influence de la proportion d'eau. Cette influence est considérable, mais on n'en connaît pas la loi. On voit seulement que le minimum de résistance de l'acide sulfurique est atteint lorsque l'acide ordinaire SO^3, HO est dissous dans 13 équivalents d'eau.

Il a ensuite cherché s'il était possible de calculer la résistance d'un mélange de deux dissolutions au moyen des résistances propres de chacune d'elles. Le résultat a été négatif.

Enfin, après avoir déterminé la conductibilité calorifique des liquides sur lesquels il avait opéré, il l'a comparée à leur conductibilité électrique, et il n'a encore trouvé aucun rapport, ainsi qu'il résulte du tableau suivant :

Conductibilité pour la chaleur.	Conductibilité pour l'électricité.
Mercure.....	Mercure.
Eau	Acide sulfurique.
Sulfate de cuivre.....	Sel marin.
Acide sulfurique.....	Sulfate de zinc.
Sulfate de zinc.....	Sulfate de cuivre.
Sel marin.....	Eau.

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 489-494.

18. Polarisation et inégalité des électrodes de zinc amalgamé plongeant dans le sulfate de zinc; par M. Patry [1].

Quand on électrolyse du sulfate de zinc avec des lames de zinc, on considère la polarisation comme nulle, mais en réalité elle ne l'est pas. De plus, le courant n'est pas absolument le même dans les deux sens, ce qui prouve que les électrodes sont le siége d'une force électromotrice qui tient à leur non-identité, et que M. Paalzow a appelée l'*inégalité*. La polarisation et l'inégalité donnent lieu à deux causes d'erreur qui sont négligeables quand la résistanee du liquide est grande, mais qui sont appréciables quand la résistance est petite.

Pour les mesurer, M. Patry, qui avait aidé M. Paalzow dans les expériences dont il vient d'être rendu compte, a opéré de la manière suivante.

Le courant traversait une boussole à miroir dont la résistance était de 694 unités Siemens, et une auge à sulfate de zinc dont la résistance était seulement 3 ou 4, et par conséquent négligeable devant la première. Quand il passait seulement dans la boussole, le courant avait une intensité C; quand il traversait la boussole et l'auge, cette intensité diminuait et se réduisait à C′, la polarisation P et l'inégalité I agissant dans le même sens : on en concluait d'abord $I + P = C - C'$. En faisant passer le courant en sens contraire, on avait une autre intensité $C'' > C$, de sorte que $I - P = C'' - C$.

On conclut de là, pour l'inégalité,

$$I = 12,$$

et pour la polarisation,

$$P = 9.$$

L'existence de la polarisation était prouvée par l'adhérence de petites bulles de gaz inflammable à la surface des électrodes. Ces bulles provenaient sans doute de la présence de l'acide sulfurique libre dans le sulfate de zinc. En saturant cet acide par une ébul-

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 495-498.—*Archives de Genève*, t. XXXIII, p. 199.

lition prolongée avec du carbonate de zinc, et recommençant l'expérience, on trouvait $I = 3$ et $P = 0$.

Ainsi, en neutralisant le sulfate de zinc, on pouvait détruire complétement la polarisation, mais non l'inégalité.

19. **Sur une reproduction de l'unité Siemens; par M. Dehms** (1).

Les deux unités de résistance les plus employées maintenant sont l'unité de Weber, adoptée par l'Association Britannique, et celle de Siemens, dont l'usage se répand de plus en plus. C'est, comme chacun sait, la résistance d'une colonne de mercure à zéro qui aurait 1 mètre de long et 1 millimètre de diamètre.

M. Siemens a décrit avec soin les procédés qu'il emploie pour se procurer des étalons de mesure: on les trouvera dans les *Annales de Poggendorff*, t. CX, p. 1, et t. CXIII, p. 91. M. Dehms, secrétaire des télégraphes de Berlin, ayant eu occasion de construire l'unité Siemens, a apporté à la méthode de ses prédécesseurs quelques modifications dont il faut lire les détails dans le Mémoire original.

20. **Sur une bobine monstre d'induction** (2).

L'Institut polytechnique de Londres possède maintenant une grande bobine d'induction qui a 3 mètres de longueur. Le noyau en fil de fer pèse 46 kilogrammes, il est entouré d'un fil de 3446 mètres de longueur sur $2^{mm},4$ de diamètre, et qui pèse 54 kilogrammes. Le fil induit a une longueur de $241^{km},4$ sur un diamètre de $\frac{4}{10}$ de millimètre.

La bobine est excitée par une pile de 40 éléments Bunsen. Elle donne des étincelles de 737 millimètres qui paraissent avoir 19 millimètres de diamètre, et percent 127 millimètres de verre. Trois décharges suffisent pour charger une batterie de 40 pieds carrés.

21. **Sur une expression simple de la loi générale des actions électriques; par M. W. Weber** (3).

Citons seulement cette Note très-courte de Physique mathématique, qui n'est pas susceptible d'analyse.

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 260-275 et 373-405.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 636-637.— *Illustration anglaise* du 17 avril.

(3) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 485-489.

IV. — Acoustique.

22. Sur les systèmes vibrants; par M. E. Warburg (1).

Les tuyaux à anche forment un système vibrant. L'anche isolée ne vibre pas comme lorsqu'elle est placée dans le tuyau : Wilh. Weber, qui a découvert ce fait, a donné une formule qui permet de déterminer le changement produit sur le son de l'anche par un tuyau de longueur donnée (2).

Willis a fait voir ensuite que si le changement produit par le tuyau était considérable, l'anche parlait mal, et pouvait même ne plus parler du tout en présence du tuyau (3).

Ces résultats sont d'accord avec ceux que Hopkins a obtenus en étudiant l'influence des tuyaux sonores sur les plaques vibrantes (4).

Tous ces faits ne sont que des cas particuliers d'un phénomène très-général en acoustique, celui des vibrations réagissant les unes sur les autres. M. Warburg en décrit quelques nouveaux exemples, et il essaye d'en donner la théorie dans un cas simple. Le résultat général de ses recherches est que si un corps est mis en vibration par l'influence d'un autre corps, il en résultera dans les vibrations de celui-ci un double effet : un changement de ton et un assourdissement, c'est-à-dire une diminution du temps pendant lequel le corps vibre, et ce double effet atteindra son maximum lorsque le premier corps aura des dimensions telles, que son mouvement relatif sera lui-même au maximum.

23. Détermination de la vitesse du son dans les corps mous; par M. E. Warburg (5).

Chladni a fait connaître une méthode propre à déterminer la vitesse du son dans les corps au moyen de leurs vibrations longitudinales. M. Warburg fait honneur à Wertheim d'une se-

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 89-102. — Expériences faites dans le laboratoire de M. Magnus.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. XIV.

(3) *Repertorium de Dove*, t. III, p. 88.

(4) *Annales de Poggendorff*, t. XLIV.

(5) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 285-296.

conde méthode fondée sur les vibrations transversales, mais je ne trouve rien de semblable dans l'œuvre de Wertheim. Quoi qu'il en soit, il est des substances dans lesquelles la vitesse du son ne peut être déterminée ni par l'une ni par l'autre méthode, ce sont celles qui ne peuvent vibrer ni longitudinalement ni transversalement et qui forment les corps mous.

Nous avons déjà cité un Mémoire de M. Stefan sur cette question [1]. Ce physicien fait vibrer longitudinalement une verge composée de deux parties dont l'une est élastique et l'autre ne l'est pas. Connaissant le son rendu par la verge élastique isolée, le changement produit dans le son par l'addition de la verge non élastique dont la longueur et le poids sont connus, M. Stefan en conclut la vitesse du son dans la substance dont cette verge est formée. Son calcul est appuyé sur cette hypothèse que, au point de jonction de deux corps, le produit de la condensation par le coefficient d'élasticité et par la section est le même pour les deux verges. L'incertitude de la méthode vient principalement, comme Stefan l'a remarqué, de ce que le mode de réunion des deux verges a une influence sur le son rendu par le système, tandis qu'il est impossible d'en tenir compte dans le calcul. De plus, la méthode devient peu sûre pour les corps dans lesquels la vitesse du son est petite, comme le caoutchouc.

M. Warburg propose une autre méthode fondée sur les vibrations transversales d'un système composé de deux verges. La plus grande est élastique, elle porte en son milieu une petite traverse en bois sur laquelle se trouve fixée, parallèlement à la première, une seconde verge plus petite, faite de la substance à essayer. Les nœuds de vibration sont rendus visibles avec du sable ou mieux de la poudre de talc.

Le système se compose alors de plusieurs parties qui vibrent à l'unisson. L'auteur commence par déterminer par le calcul les lois des vibrations d'un pareil système. Son analyse très-condensée aboutit à cette conclusion que, si l'on appelle

V et V′ les vitesses du son dans la substance des deux verges,

e et e' leurs épaisseurs,

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 493.

l et l' les longueurs de deux concamérations de même ordre dans les deux verges (distances de deux nœuds consécutifs),

on a
$$\frac{V}{V'} = \frac{l^2}{l'^2}\,\frac{e'}{e}.$$

Pour s'assurer de l'exactitude de cette formule, l'auteur l'a employée à la détermination des vitesses du son dans le verre et dans le laiton, et il a trouvé un résultat qui concorde parfaitement avec celui que fournit la méthode de Chladni.

La méthode a pu alors être appliquée avec confiance à tout autre corps. La substance à essayer était coulée en lames auxquelles on donnait une épaisseur bien uniforme. Ces lames étaient collées à la cire molle sur une petite fourchette de bois, et cette fourchette était mastiquée sur le milieu (centre de vibration) d'une lame de verre à glace, bien homogène, ayant 1740 millimètres de longueur et $6^{mm},6$ de largeur. Les proportions étaient telles, que le changement produit sur les vibrations de la lame de verre fût le plus petit possible. Il fallait pour cela que la lame additionnelle fût fixée à la fourchette en un centre de vibration. Ce que l'auteur appelle *centre de vibration* n'est pas bien défini; si l'on s'en rapporte à la figure, les centres sont entre des nœuds et par conséquent ce sont des ventres (??).

Voici les résultats de ces expériences :

Substances.	Densité.	Vitesse du son.	Coefficient d'élasticité.	Vitesse absolue.
Air	»	»	»	330
Verre	2,390	1,000	1	5164
Stéarine	0,974	0,265	$\frac{1}{35}$	1368
Paraffine	0,908	0,251	$\frac{1}{42}$	1296
Cire	0,971	0,166	$\frac{1}{88}$	857
Cire et térébenthine	0,989	0,111	$\frac{1}{197}$	573
Suif	0,917	0,075	$\frac{1}{461}$	387

24. Sur la vitesse du son dans les tuyaux; par M. H. Schneebeli, de Zurich [1]

Cette Note fait suite aux deux Mémoires de M. Kundt et de

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 296-309.

M. Kirchhoff analysés dans la précédente *Revue* [1]. Les expériences récentes ont prouvé que la vitesse du son diminuait dans les tuyaux étroits, et de cette diminution on ne connaît ni les causes ni les lois. M. Schneebeli s'est proposé d'étudier la question par la méthode interférentielle imaginée en 1866 par M. Quincke [2].

Un tube de verre est terminé par deux poires de caoutchouc, dont l'une est mise en communication avec la source sonore et l'autre avec l'oreille de l'observateur. Ce tube est soudé en son milieu à un second tube qui lui est perpendiculaire et dans lequel se meut un piston. Le son de la source se divise ainsi en deux; l'un va directement à l'oreille, l'autre pénètre dans le tube latéral, se réfléchit contre le piston et n'arrive à l'oreille qu'avec un retard égal au double de la longueur de ce tube. Suivant que ce retard est d'un nombre pair ou impair de demi-longueurs d'onde, le son est renforcé ou affaibli. Si donc on place le piston dans deux positions consécutives pour lesquelles le son est minimum, la distance de ces deux positions sera précisément la demi-longueur d'onde, et en la multipliant par le nombre de vibrations correspondant au son donné on aura la vitesse du son.

L'appareil interférentiel n'était pas grand; son tube latéral était attaché par un caoutchouc avec le tuyau dans lequel on voulait mesurer la vitesse du son, et qui portait le piston. La source sonore était la caisse de l'un des trois diapasons de Kœnig donnant exactement les sons ut_4, sol_3, mi_3; c'est dans cette caisse que l'on introduisait la poire de caoutchouc qui terminait l'une des branches du tube en T. On a essayé successivement :

4	tuyaux de verre, diamètres.....		mm 45,0	à	mm 6,5
3	»	laiton, »	41,5		14,0
4	»	carton, »	90,0		14,0
1	tuyau doublé de drap, diamètre..		»		12,0

Dans ces expériences comme dans les précédentes, on a vu la vitesse diminuer quand le son devenait plus étroit et le son plus grave. Mais en outre, l'influence des parois s'est montrée

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 487 et 491.
(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXVIII, p. 177.

bien évidente; car si l'on compare les tuyaux qui ont à peu près le même diamètre et reçoivent le même son, $ut_4 = 1024$. On trouve pour les vitesses réduites à l'air sec et à zéro :

Diamètre.	Nature des parois.	Vitesse.
12^{mm}	Verre	$327^{m},0$
14	Laiton	325,0
14	Carton	327,0
12	Drap	253,5

M. Helmholtz a donné une théorie des tuyaux sonores dans laquelle il tient compte du frottement de l'air contre les parois et qui l'a conduit à la formule

$$V = A\left(1 - \frac{K}{2r\sqrt{n\pi}}\right),$$

A étant la vitesse absolue du son, V la vitesse observée dans le tuyau qui a un rayon r, un coefficient de frottement K, et rend un son de n vibrations. Mais cette formule ne s'accorde pas avec l'experience : la valeur de K qu'on en tire est d'autant plus grande que le son est plus grave.

La théorie de M. Kirchhoff qui tient compte de la perte de chaleur par les parois n'est pas plus d'accord avec les observations : car elle conduit à la même formule dans laquelle seulement K n'a plus la même signification et représente le rapport des deux chaleurs spécifiques.

On représente au contraire les expériences d'une manière satisfaisante si l'on suppose que pour un même ton la diminution de vitesse est en raison inverse du diamètre du tuyau ou que

$$(A - V)r = \text{const.}$$

On peut alors déterminer la vitesse du son par deux observations de vitesses V′ et V″ dans deux tuyaux de rayon r' et r'', car on aura alors

$$(A - V')r' = (A - V'')r'',$$

d'où

$$A = \frac{V'r' - V''r''}{r' - r''}.$$

Le tableau qui termine le Mémoire renferme 32 déterminations de A déduites de la combinaison deux à deux des expériences précédentes. Ces valeurs sont comprises entre 330 et 333 mètres, la moyenne est de 332 mètres. Mais il est permis de ne pas trouver l'accord très-satisfaisant.

25. **Sur la production des flammes sensibles; par M. A. Weinhold** (1).

On obtient d'une manière sûre une flamme très-sensible aux sons et aux bruits, en prenant les précautions suivantes, qui sont relatives à une conduite dans laquelle le gaz a une pression de 30 millimètres d'eau, pression qu'on peut toujours se procurer à l'aide d'un gazomètre additionnel.

1° Il ne faut pas que la pression diminue trop vite dans le voisinage du brûleur; il faut donc que le gaz arrive par de gros tuyaux, de larges robinets, et des tubes de caoutchouc de peu de longueur. Le tuyau doit avoir un demi-pouce si la pression du gaz ne dépasse pas 30 millimètres.

2° Le gaz en s'échappant ne doit pas faire le moindre bruit.

3° Les meilleurs brûleurs sont formés par des tubes de verre de 6 millimètres étirés sur une longueur de 25 et coupés au point où ils n'ont plus que 2 millimètres d'ouverture; mais comme ils sont fragiles, il vaut mieux les remplacer par un tube conique de stéatite.

On obtient ainsi une flamme de 50 à 60 centimètres de haut, qui consomme 530 litres par heure. Elle est à peu près cylindrique sur une longueur de 30 à 40 centimètres, et par le haut elle flambe, mais ne doit pas fumer. Sa sensibilité est extrême; les consonnes sifflantes la réduisent à moitié de sa hauteur et même davantage, notamment le son compris entre *ch* et *sch*. L'U grave est sans effet, l'I et l'O agissent faiblement, É et È très-fort. Le frôlement ou le déchirement d'un morceau de papier, le choc de deux morceaux de verre, le cliquetis d'un paquet de clefs, le tictac d'un compteur à secondes produisent des contractions énergiques de la flamme. En sifflant à 15 ou 20 mètres de distance on produit le même effet.

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 333-336.

Si l'on opère le soir il faut s'éclairer avec une lampe, ou une bougie, ou un bec à fente parfaitement silencieux; le murmure d'un bec d'Argant suffit pour déprimer la flamme sensible.

26. **Sur un chronoscope à vibrations; par M. J. Müller** (1).

Nous avons cité dans notre dernière *Revue* le chronoscope électrique à diapason de M. Beetz, en faisant remarquer que l'on connaissait déjà plusieurs appareils de ce genre. M. Müller en a décrit un de son invention dans le second volume de son *Traité de Physique* (7e édition).

Il rapporte ici une série d'expériences faites avec cet appareil pour déterminer le temps qui s'écoule entre le moment où se produit une lumière et le moment où on la signale avec la main. Il arrive à cette conclusion que cet intervalle est en moyenne de $0^s,145$. Hankel, à l'aide de son chronoscope (2), avait trouvé pour le même temps $0^s,205$.

V. Optique.

27. **Sur les franges de Quincke; par M. E. Jochmann** (3).

On doit à M. Quincke une longue série d'études théoriques et expérimentales sur l'optique. Le XIe Chapitre de ces études est relatif à une nouvelle espèce de phénomènes de diffraction, et au changement que subissent les rayons lumineux dans la réflexion totale et dans la réflexion métallique (4). Ces phénomènes s'observent dans les conditions suivantes :

On argente la face hypoténuse d'un prisme de crown rectangle et isoscèle, et sur cette face argentée on ouvre une fente de 1 à 2 millimètres de largeur dans une direction perpendiculaire aux arêtes du prisme. On fait ensuite réfléchir *totalement* la lumière provenant d'un point lumineux sur la face hypoténuse; on la polarise, soit à l'entrée, soit à la sortie, dans le plan de ré-

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 151-154.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIII, p. 455.
(3) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 561-589.
(4) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXII, p. 561.

flexion ou dans un plan perpendiculaire, et on observe le faisceau réfléchi avec la loupe de Fresnel. On voit alors, dans l'ombre portée par la surface argentée, des franges de diffraction qui sont dues à l'interférence des rayons réfléchis dans le verre sur l'air et sur le métal.

Tandis que les phénomènes ordinaires de la polarisation elliptique produite par la réflexion métallique ne permettent de mesurer que la différence de marche entre les rayons polarisés dans les azimuts principaux, les nouvelles franges découvertes par M. Quincke nous fournissent le moyen de mesurer le retard imprimé par la réflexion à chacun des deux rayons pris séparément.

C'est cette mesure que M. Jochmann a entreprise. Il a modifié un peu le procédé de l'inventeur. La face hypoténuse du prisme est encore argentée mais sur une moitié seulement, la ligne de séparation est parallèle aux arêtes du prisme. Un point lumineux placé devant l'une des faces latérales donne une image située derrière l'hypoténuse, et d'où semblent partir les rayons réfléchis : le plan qui passe par cette image et par le bord de la couche d'argent forme la séparation des deux faisceaux lumineux réfléchis sur le métal et sur l'air. Si le rayon incident a une amplitude égale à l'unité, la réflexion donnera aux deux rayons réfléchis des amplitudes a, a' et des retards δ, δ'. Il en résultera dans le voisinage du plan de séparation des franges variables avec l'angle d'incidence, et dont la position sera surtout extrêmement différente suivant que la lumière sera polarisée dans le plan d'incidence ou dans un plan perpendiculaire.

L'auteur calcule ces franges en partant du principe d'Huyghens et des formules de Fresnel et il détermine ensuite leurs positions qu'il compare avec les résultats du calcul. Cette partie du Mémoire n'est pas susceptible d'être analysée.

28. **Sur la polarisation de la lumière bleue de l'eau ; par M. L. Soret** (1).

On se rappelle les belles expériences de M. Tyndall, analysées

(1) *Archives de Genève*, t. XXXV, p. 54-58.—*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 19 avril 1869.

dans notre dernière *Revue* (¹). Elle conduisent à cette conclusion générale que la couleur bleue du ciel et la polarisation de l'atmosphère sont deux phénomènes connexes, qui ont leur cause dans la présence de la vapeur à un état de division extrême. Si, au contraire, la transparence de l'air est altérée par des matières en suspension, la couleur bleue et la polarisation s'affaiblissent en même temps.

Ces résultats sont applicables à l'eau, ainsi qu'il résulte des expériences faites par M. Soret sur le lac de Genève. En regardant l'intérieur du lac à l'aide d'un tube fermé par une glace, et analysant la lumière avec un Nicol oculaire, on constate que, dans la direction perpendiculaire aux rayons solaires refractés, l'eau émet de la lumière polarisée dans un plan qui passe toujours par le soleil, exactement comme dans l'atmosphère. Si l'eau est trouble, la couleur bleue et la polarisation disparaissent en même temps.

L'analogie est telle entre les faits observés dans l'air et dans l'eau, qu'il est naturel de les attribuer à la même cause, c'est-à-dire à la présence de particules très-ténues en suspension dans la masse transparente traversée par les rayons solaires.

29. **Recherches sur le spectre solaire; par M. A.-J. Angström** (²).

L'Université d'Upsal a produit l'année dernière deux grands travaux sur les raies du spectre, ceux de MM. Angström et Thalén. Les deux Mémoires sont heureusement écrits en français. Celui de M. Thalén renferme l'étude la plus complète que l'on ait encore faite jusqu'ici des raies métalliques : comme il paraîtra incessamment dans nos *Annales*, je n'ai pas a en parler.

M. Angström s'est livré à une révision attentive du spectre solaire pour déterminer les longueurs d'onde des différentes raies. Ces longueurs d'onde sont rapportées dans une série de tableaux, et figurées à une grande échelle sur un spectre dont les différentes parties réunies ont une longueur de $2^m,90$. Le bord supérieur de

---

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XV, p. 491.

(²) Brochure in-4° de 42 pages avec 15 pages de tableaux et un Atlas in-folio de 6 planches, publiée à Upsal chez Schultz, imprimeur de l'Université.

chaque partie du spectre dessiné porte une division en millimètres ; et comme une division correspond à un dix-millionième de millimètre dans la longueur d'onde, la lecture immédiate donne les quatres premiers chiffres décimaux de la longueur d'onde, et on a le cinquième en divisant approximativement le millimètre.

Toutes les raies reproduites dans cet Atlas ont été mesurées directement ; leur nombre est un peu plus grand que celui donné sur les planches correspondantes de M. Kirchhoff. De plus on y a introduit aussi complétement que possible toutes les raies provenant des substances dont on a prouvé, au moyen de l'analyse spectrale, l'existence réelle dans l'atmosphère du soleil. Ces nouvelles raies sont au nombre d'environ huit cents, qui se décomposent de la manière suivante :

Substances.	Nombre des Raies.	Substances.	Nombre des Raies.
Hydrogène.....	4	Manganèse	57
Sodium	9	Chrome.....	18
Baryum	11	Cobalt.....	19
Calcium	75	Nickel.....	33
Magnésium.....	4 + (3?)	Zinc	2 (?)
Aluminium.....	2 (?)	Cuivre	7
Fer.....	450	Titane.....	118

Grâce à cette richesse de renseignements, le Mémoire de M. Angström est destiné à devenir le vade-mecum de tous les expérimentateurs qui s'occupent de la spectroscopie, et doit être signalé à leur attention.

Les longueurs d'onde ont été mesurées à l'aide des réseaux, par la méthode primitivement employée par Fraunhofer. L'auteur avait à sa disposition trois excellents réseaux de Nobert, qui comptaient :

Le 1er	4501	traits sur	9	lignes ou	221	par millimètre.
	2701	»	9	»	133	»
	1501	»	8	»	83	»

Ces réseaux donnaient des raies jusque dans le sixième spectre, ce qui indique une grande perfection dans la manière dont ils sont

travaillés. M. Mascart seul en France a eu à sa disposition des réseaux semblables et il les tenait également de M. Nobert, car nous ne trouvons pas à acheter à Paris des réseaux donnant les raies du spectre. Je signale ce fait à nos fabricants : il y a là une difficulté à vaincre qui ne doit pas les arrêter indéfinement, et pour laquelle ils ne peuvent pas nous laisser toujours tributaires de l'étranger.

30. Note sur les spectres des flammes de gaz carbonés; par M. A. Lielegg [1].

M. Lielegg fait brûler successivement, devant la fente d'un spectroscope, du gaz d'éclairage, du gaz oléfiant et de l'oxyde de carbone.

Le gaz d'éclairage et le gaz oléfiant donnent deux spectres qui sont identiques entre eux, et qui sont d'ailleurs bien connus. Plucker et Hittorf, H.-C. Dibbits, les ont décrits et dessinés. M. Lielegg a noté deux particularités nouvelles. Il fait usage d'un robinet de Daniell qui lui permet de faire arriver au milieu du gaz en combustion un jet d'oxygène bien réglé. Il modère l'arrivée des gaz dans le chaluneau de manière à obtenir une flamme très-petite, presque globulaire, très-brillante, d'un bleu un peu bleuâtre. Grâce à cette disposition, qui permet de produire une température très-élevée, M. Lielegg a observé, d'une part, cinq nouvelles raies qu'on n'avait pas notées jusqu'à présent : ces raies sont situées dans le rouge, entre la raie du sodium et celle du lithium ; d'autre part, il a trouvé que le spectre du gaz oléfiant est plus étendu vers le violet que le spectre du gaz d'éclairage. La partie violette se continue par une bande gris-lavande entrecoupée de raies et des bande noires.

Le spectre de la flamme de l'esprit-de-vin, de la partie bleue de la flamme d'une bougie, du gaz d'éclairage brûlant à l'air, ne diffèrent en rien du spectre observé par M. Lielegg, ou du moins n'en diffèrent que si la température est différente ; tandis que la flamme du cyanogène et la flamme de l'oxyde de carbone donnent deux nouveaux spectres différents des précédents et distincts entre eux.

---

[1] *Philosophical Magazine*, t. XXXVII, p. 208-216.

L'oxyde de carbone, brûlant soit dans l'air, soit dans l'oxygène, donne un spectre continu, développé principalement dans le vert et le bleu, et dépourvu de raies brillantes et de raies obscures. Mais une flamme d'oxyde de carbone produite par la combustion du charbon de bois dans un fourneau à vent, où la combustion a lieu à une température assez haute, montre quelques raies brillantes dans le spectre continu. Plus la température est élevée, plus les raies sont nombreuses. Ces raies brillantes se produisent surtout dans le spectre de la flamme qui accompagne l'épuration du fer dans le procédé Bessemer. M. Lielegg a décrit le spectre de la flamme Bessemer dans des articles antérieurs (*Philosophical Magazine*, vol. XXXIV, p. 302).

Les spectres donnés par le gaz oléfiant, le cyanogène et l'oxyde de carbone sont donc différents. Il s'ensuit qu'on ne peut les regarder comme produits par la vapeur de carbone, et que ces trois gaz ont des spectres qui leur sont particuliers et qui tiennent à leur composition.

Il en est autrement quand on soumet ces gaz suffisamment raréfiés dans un tube de Geissler à l'action du courant induit. L'hydrogène carboné donne les spectres superposés de l'hydrogène et du carbone; l'oxyde de carbone donne les spectres superposés de l'oxygène et du carbone. Il est naturel de supposer que l'action du courant décompose momentanémeut le gaz, et que la haute température, jointe à l'extrême raréfaction, réduit alors le carbone en vapeur. L'expérience ne peut se faire avec le cyanogène, parce qu'il se produit un dépôt de charbon qui obscurcit le tube.

31. **Sur un perfectionnement à apporter au microscope; par M. J.-B. Listing** (1).

Dans le microscope ordinaire l'image réelle agrandie formée par l'objectif est regardée directement par l'œil armé de l'oculaire, M. Listing propose de recevoir l'image objective sur une nouvelle lentille qui en donnera une nouvelle image réelle redressée et encore agrandie, et c'est cette image que l'on regarderait avec l'oculaire. Cela revient à substituer à l'oculaire ordinaire à deux verres

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 467-473 et 473-480.

un oculaire triple. Cet oculaire triple est déjà employé dans les microscopes redressées, mais le redressement de l'image n'est pas la principale fonction que M. Listing veut lui faire remplir, c'est surtout une augmentation dans le grossissement, qui peut être ainsi plus que doublé, sans une augmentation notable dans la longueur du microscope.

Dans une seconde Note, M. Listing calcule les grossissements qu'il pourrait obtenir par son système en modifiant les oculaires d'Hartnack : il arrive à des grossissements de 32 000 !

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XVII (4e SÉRIE).

Pages.

Recherches sur la composition et la structure des météorites; par M. STANISLAS MEUNIER 5

Pompe à piston libre; par M. le Marquis DE MONTRICHARD. 73

Sur les propriétés pyro-électriques des cristaux bons conducteurs de l'électricité; par M. C. FRIEDEL 79

Pompe à piston équilibré liquide ou à refouleur mercuriel, pour l'élévation des eaux situées aux grandes profondeurs; par M. le Marquis DE MONTRICHARD 95

Des nitriles des acides gras; par M. ARM. GAUTIER (*Pl. I*) . . 103

Recherches expérimentales et théoriques sur les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pesanteur; par M. J. PLATEAU 260

Sur les machines magnéto-électriques; par MM. J. JAMIN et G. ROGER 276

Études chimiques, optiques et cristallographiques sur les sels de thallium; par MM. LAMY et DES CLOIZEAUX. (*Pl. II, III.*) 310

Note sur la forme cristalline et sur les propriétés optiques du paratartrate de potasse; par M. DES CLOIZEAUX 365

Sur la préparation de l'uranium; par M. EUG. PELIGOT 368

Pages.

Sur le maximum de densité et la dilatation de l'eau distillée, de l'eau de l'Adriatique et de quelques solutions salines; par M. Fr. Rossetti 370

Recherches sur les courants interrompus; par M. A. Cazin. 385

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

Par M. Wurtz.

Sur l'alizarine et l'anthracène; par MM. C. Graebe et Liebermann . . 429

Sur l'alizarine et la purpurine; par M. A. Strecker 431

Transformation des acides gras en alcools de la série parallèle; par M. O. Veiel 432

Transformation de l'anhydride acétique en alcool éthylique; par M. Ed. Linnemann 433

Synthèse de l'alcool propylique de fermentation normal; par M. Ed. Linnemann 434

Expériences concernant la transformation de l'alcool isopropylique en alcool butylique; par M. A. Siersch 436

Sur l'isopropylamine et la di-isopropylamine; par M. A. Siersch . . . 437

Synthèse d'alcools par l'éther chloré; par M. Lieben 438

Synthèse d'alcools au moyen de l'éther chloré (2e Mémoire : *Éthyl-alcool éthylé*); par M. A. Lieben 442

Réaction du sodium sur l'éther valérianique; par M. A. Wanklyn . . . 449

Sur une combinaison de phénol et d'acide carbonique; par M. L. Barth 451

Sur les produits d'oxydation du mésitylène; par MM. R. Fittig et E. de Furtenbach 452

Sur les nitroprussiates; par M. W. Weith 456

Acide amidobenzoïque dérivé de l'acide parachlorobenzoïque et de l'acide chlorosalylique; par MM. H. Hübner et H. Biedermann 459

Sur les alcools et aldéhydes substitués; par MM. F. Beilstein et A. Kuhlberg 460

Préparation de l'alloxane; par M. J. de Liebig 463

Sur l'alpha-hexylène et sur l'alpha-amylène; par M. H.-L. Buff 464

Sur quelques nouveaux dérivés de l'acétone; par M. Maxwell Simpson. 466

Sur la transformation de l'acide benzoïque en acides anthranilique et salicylique; par M. H. Hübner et A. Petermann 467

Pages.

Expériences synthétiques sur les acides de la série $C^n C^{2n}(CO.OH)^2$; par M. J. Wislicenus..... 469

Sur un nouvel acide acétonique, l'acide acétylopropionique; par M. A. Noeldecke..... 471

REVUE DES TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. BERTIN.

Diathermansie de la sylvine; par M. H. Knoblauch..... 474

Détermination de la chaleur spécifique de l'air à volume constant, au moyen du baromètre métallique; par M. Kohlrausch..... 474

Expériences sur les retards d'ébullition; par M. G. Krebs..... 478

Expériences sur les chaleurs spécifiques des dissolutions; par M. J. H. Schüller..... 478

Influence de la température sur la solubilité des sels dans l'eau; par M. A.-E. Nordenskjold..... 479

Sur le froid produit par la dissolution des sels dans l'eau; par M. Rüdorff..... 480

Sur un procédé propre à mettre en évidence la constitution des flammes; par M. Dufour..... 481

Sur les soupapes électriques; par M. P. Riess..... 482

Sur la conductibilité électrique des gaz; par M. W. Hittorf..... 487

Sur la construction des galvanomètres propres à la mesure des décharges électriques et sur le passage des extracourants à travers l'étincelle; par M. E. Edlund..... 497

Phosphorescence de gaz raréfiés après le passage de la décharge électrique; par M. E. Sarrasin..... 501

Phénomènes électriques singuliers; par M. Poggendorff..... 502

Dernières modifications apportées par M. Holtz à ses machines..... 503

Sur de nouvelles figures électriques; par M. A. Kundt..... 504

Notes pour servir à l'histoire du magnétisme et de l'électricité; par M. Burckhardt..... 505

Propriété galvanique du palladium; par M. Poggendorff..... 505

Sur la résistance galvanique des liquides; par M. Paalzow..... 507

Polarisation et inégalité des électrodes de zinc amalgamé plongeant dans le sulfate de zinc; par M. Patry..... 508

Sur une reproduction de l'unité Siemens; par M. Dehms..... 509

Sur une bobine monstre d'induction..... 509

Pages.

Sur une expression simple de la loi générale des actions électriques; par M. W. Weber 509

Sur les systèmes vibrants ; par M. E. Warburg 510

Détermination de la vitesse du son dans les corps mous; par M. E. Warburg 510

Sur la vitesse du son dans les tuyaux; par M. H. Schneebeli, de Zurich 512

Sur la production des flammes sensibles; par M. A. Weinhold 515

Sur un chronoscope à vibrations; par M. J. Müller 516

Sur les franges de Quincke; par M. E. Jochmann 516

Sur la polarisation de la lumière bleue de l'eau; par M. L. Soret ... 517

Recherches sur le spectre solaire; par M. A.-J. Angström 518

Note sur les spectres des flammes de gaz carbonés; par M. A. Lielegg. 520

Sur un perfectionnement à apporter au microscope; par M. J.-B. Listing 521

Table des Matières du tome XVII (4e série) 523

PLANCHES.

Pl. I. — Des nitriles des acides gras.

Pl. II, III. — Études chimiques, cristallographiques et optiques sur les sels de thallium.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME DIX-SEPTIÈME (4e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.